

أسس الكيمياء العضوية

أ . د محمد مجدي عبد الله واصل

أسس الكيمياء العضوية

أ.د. محمد مجدى واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية
كلية العلوم - جامعة الأزهر

دار الفجر للنشر والتوزيع

حقوق النشر

رقم الإيداع
19926
الترقيم الدولى I.S.B.N.
977-358-079-2

الطبعة الثانية 2009
جميع الحقوق محفوظة للناسر

دار الفجر للنشر والتوزيع

4 شارع هاشم الأشقر - النزهة الجديدة - القاهرة
تليفون : 26246252 (00202) فاكس : 26246265 (00202)
www.darelfajr.com
Email: daralfajr@yahoo.com

لا يجوز نشر أى جزء من الكتاب أو اختزان مادته بطريقة الاسترجاع
أو نقله على أى نحو أو بأى طريقة سواء كانت إلكترونية أو ميكانيكية
أو بخلاف ذلك إلا بموافقة الناسر على هذا كتابة ومقماً

بسم الله الرحمن الرحيم

"ربنا لا تؤاخذنا إن نسينا أو أخطانا"

صدق الله العظيم

الإهداء

إلى روح أبى وأمى.....

إلى زوجتى وأولادى

إلى أحفادى: نور الدين ومحمد

إلى كل الدراسين

إلى كل الباحثين

فى مصر والعالم العربى

المؤلف

أرفع الناس قدراً

من لا يرى قدره

وأكثرهم فضلاً

من لا يرى فضله

والتواضع يورث المحبة

والقناعة تورث الراحة

ومن وعظ أخيه سراً

فقد نصحه وزانه

ومن نصحه علانية

فقد فضحه وشانه

المقدمة

تَهْتَم الكيمياء العضوية بدراسة مركبات الكربون ، لأن الكربون عنصر أساسى فى تكوين كافة المركبات العضوية الحية ، ومن هذه المركبات ، الحامض النووى الذى يحمل المعلومات الوراثية ، والبروتينات وهى المواد الأساسية فى إعطاء المظهر الهيكلى للكائن الحى ، والإنزيمات وهى العوامل المساعدة فى استمرار التفاعلات الحيوية . وتتطلب الدراسات الحديثة منا فهم تركيب وميكانيكية عمل المركب العضوى وهى ليست بالصعوبة كما هو متوفر فى الوقت الحاضر من تقنيات ووسائل وأجهزة وطرق لتعلم الكيمياء . والكيمياء العضوية أحد علوم المعرفة العهد ، ولا يتجاوز عمر الدراسات فى هذا المجال عن المئتين سنة ، وإطلاق اسم الكيمياء العضوية تم عندما بدأ العلماء التمييز بين المركبات العضوية واللاعضوية ، وبسبب الحصول على هذه المركبان من الكائنات الحية سميت "عضوية" أما المركبات اللاعضوية فهى تلك المركبات التى يمكن الحصول عليها من أى مصدر غير حى .

ويأتى فى هذا الكتاب ليغطى حاجة بارزة لمن يرغبون فى دراسة الكيمياء العضوية سواء طلاب كليات العلوم والتربية أو طلاب كليات الطب البشرى وطب الأسنان والصيدلة والزراعة والذين هم بحاجة الى الحصول وفى وقت محدود ، على أساس متين فى الكيمياء العضوية يكون منطلقاً لدراستهم فى الكيمياء الحيوية وتطبيقات الكيمياء العضوية فى مجالات إختصاصهم . لأن الفهم الدقيق من قبل أى طالب بكلية تطبيقية يجعله مؤهلاً لحل المشاكل المتعلقة بذلك .

وأهمية دراسة الكيمياء العضوية ترجع الى بناء أجسامنا من المركبات العضوية واعتمادنا عليها فى الغذاء . كما أن الملابس التى نلبسها نجد جميعها

مصنوع من مركبات الكربون ، ولذا الوقود الذى تسير به السيارات وإجزاء كثيرة من السيارات نفسها كلها مواد عضوية . بالإضافة الى الأدوية والمبيدات الحشرية عبارة عن مركبات عضوية .

ويحتوى هذا الكتاب على إثنى عشر باباً تغطى المباحث الرئيسية للكيمياء العضوية فى أسلوب يعتمد على ترسيخ المفهوم ويتجنب السرد الممل للتفاصيل . وهذه الأبواب هى : مقدمة فى الكيمياء العضوية - الهيدروكربونات المشبعة (الألكانات) - الهيدروكربونات غير المشبعة (الإلكينات) - الألكينات - المركبات الأروماتية - الهاليدات الأليفاتية والأروماتية - الكحولات والإثيرات - الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها - الأمينات - الكربوهيدرات - الأحماض الأمينية والبروتينات .

ولقد زودت كل باب بعدد من الأسئلة تساعد فى ترسيخ المفاهيم الأساسية ، وإستخدمت مصطلحات علمية كثيرة تزيد من الحصيلة العلمية للدارس فى هذا الكتاب بالإضافة الى مجموعة من المراجع العلمية فى هذا المجال . كذلك حاولت شرح ميكانيكية أغلب التفاعلات . وأسأل الله العلى القدير أن يوفقنا لخدمة المجتمع العلمى وأن يكون فى هذا العمل خدمة للعلم والعلماء واللغة العربية فى نفس الوقت .

المؤلف

أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل

الباب الأول

مقدمة في الكيمياء العضوية

الباب الأول

" مقدمة في الكيمياء العضوية "

التركيب الإلكتروني للأيونات :-

تحتوي المركبات العضوية على الكربون والهيدروجين والأكسجين بصورة رئيسية بالإضافة إلى بعض العناصر الأخرى كالنتروجين - والهالوجين - والكبريت - والفسفور . وهناك مجموعة من المركبات العضوية الخاصة تسمى بالمركبات العضوية الفلزية التي تحتوي إضافة إلى ما ذكر من عناصر مع أحد الفلزات المتوفرة في الطبيعة . ولتوضيح طبيعة تركيب المركبات العضوية سوف نحاول توضيح أولاً التركيب الإلكتروني لمعظم الذرات الداخلة في تكوين المركبات العضوية التي سنتطرق إليها في هذا الكتاب . وفي الجدول الدوري المصغر التالي ندرج بعض الذرات المهمة حيث يظهر لنا أيضاً موقع الكربون في الجدول .

موقع الكربون في الجدول الدوري والعناصر المهمة الداخلة في تكوين المركبات العضوية

العناصر النبلية	VIII	VI	V	IV	VII	II	I
He Ne Ar Kr Xe	F Cl Br I	O S Se	N P	C Si العناصر الانتقالية	B Al	Be Mg Ca	H Li Na K Rb CS

إذا ابتدأنا بالهيدروجين فإنه يمكن اعتبار أي عنصر آخر ناتج من إضافة إلكترون واحد وبروتون واحد إلى العنصر الذي يليه .

والإلكترونات أي عنصر من العناصر توجد في أغلفة ترقم ابتداءً من النواة بـ 1 ، 2 ، 3 ، الخ ويحتوي كل من هذه الأغلفة على عدد من مدارات يساوي مربع رقم الغلاف / تعرف بـ f, d, p, s وعلى الرغم من أن كلا من هذه المدارات يستوعب إلكترونين متعاكسي البرم إلا أنها تختلف في شكلها . فشكل المدار S كروي متمثل حول النواة ويتألف كل مدارات p الثلاث من فصين تقع النواة بينهما ، مدارات p الثلاث متعامدة . وتمتد على طول المحاور (z, y, x) أما مدارات f, d فسوف لا نتطرق لها . يحتوي الغلاف الأول (K) على مدار واحد من نوع S يعرف بـ $1S$. ويحتوي الغلاف الثاني (L) على نوعين من المدارات p, S ويعرفان بـ $2p, 2S$. وهكذا فإن كل غلاف يحتوي على نوع من مدار واحد أكثر من الغلاف الذي قبله فالأغلفة التالية تحتوي على مدارات من نوع f, d, p, s الخ .

ويوجد في أي غلاف مدار واحد من نوع S وثلاثة مدارات من نوع p (p_x, p_y, p_z) وخمسة مدارات من نوع d وسبعة مدارات من نوع f ، إذا كان الغلاف يحتوي على هذه الأنواع من المدارات .

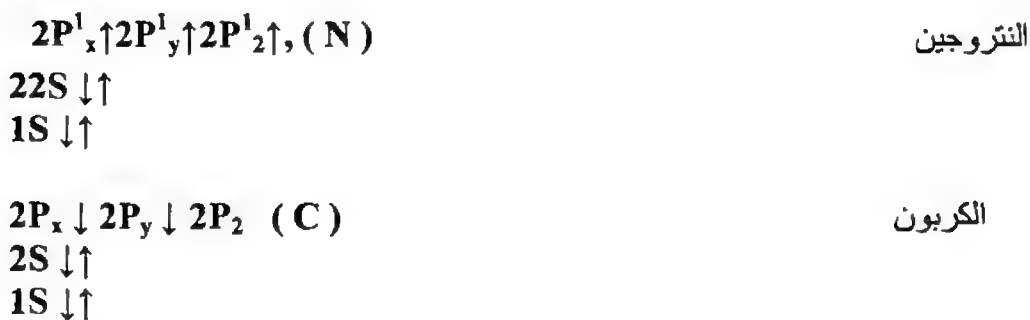
وعند وصفنا توزيع الإلكترونات في الذرة فإننا نضع رقم الغلاف إلى يسار رمز المدار ورقماً فوق رمز المدار يشير إلى عدد الإلكترونات فيه . فذرة الهيدروجين تحتوي على إلكترون واحد ترتيبها الإلكتروني هو $1S^1$ لاحتمال تواجده في المدار $1S$ ويبدل الرقم فوق الرمز $1S$ على أن المدار $1S$ يحتوي على إلكترون واحد . وتحتوي ذرة الهليوم على إلكترونين ويصبح ترتيبها الإلكتروني $1S^2$ وهكذا نجد أن الذرة التالية الليثيوم التي تحتوي على ثلاث إلكترونات يكون ترتيبها الإلكتروني $1S^2 2S^1$. وبإتباع هذا الأسلوب يصبح الترتيب الإلكتروني في الذرات كما معين في الجدول التالي :

التوزيع الإلكتروني لذرات العناصر الثمانية عشر الأولى من الجدول الدوري :

العنصر	الرمز	العدد الذري	توزيع الإلكترونات
الهيدروجين	H	1	$1S^1$
الهيليوم	He	2	$1S^2$
الليثيوم	Li	3	$1S^2 2S^1$
البريليوم	Be	4	$1S^2 2S^2$
البورون	B	5	$1S^2 2S^2 2P^1$
الكربون	C	6	$1S^2 2S^2 2P^2$
النيتروجين	N	7	$1S^2 2S^2 2P^3$
الأكسجين	O	8	$1S^2 2S^2 2P^4$
الفلور	F	9	$1S^2 2S^2 2P^5$
النيون	Ne	10	$1S^2 2S^2 2P^6$
الصوديوم	Na	11	$1S^2 2S^2 2P^6 3S^1$
المغنيسيوم	Mg	12	$1S^2 2S^2 2P^6$
الألمونيوم	Al	13	$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^1$
السليكون	Si	14	$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^2$
الفوسفور	P	15	$1S^1 2S^2 2P^6 3S^2 3P^3$
الكبريت	S	16	$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^4$
الكلور	Cl	17	$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6$
الأرگون	Ar	18	$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6$

وتتل النظريات والتجارب العملية في هذا الصدد أن الإلكترونات في مدارات p الثلاثة لا تزوج بل تتوزع بصورة منفردة إلا إذا توفر عدد الإلكترونات يكفي للازواج في أي مدار منها أو أكثر احدهما فارغاً . لذا فإن توزيع الإلكترونات لذرة النيتروجين الذي يكتب عادةً $1s^2 2s^2 2p^3$ للسهولة (لاحظ الجدول السابق) يجب أن يكون كما يلي : $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

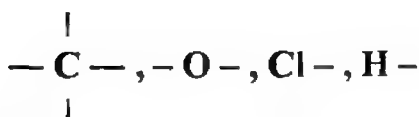
ويمكن توضيح ترتيب الإلكترونات بشكل أدق باستعمال سهم يشير اتجاه برم
الإلكترون . فالسهم ↑ تشير إلي وجود إلكترون غير مزدوج والسهمان المتعاكسان ↑↓
يشير إلي وجود إلكترونين في نفس المدار متعاكسي البرم .
ولو نظرنا إلي توزيع الإلكترونات في ذرة الكربون مثلاً فيصبح بالشكل التالي :



النظرية التركيبية للمركبات العضوية :-

لقد وضع كل من كيكولي (Kekule) وكوبر (Couper) وبرتليروف (Butlerov)
القواعد لأحدي أهم النظريات الأساسية في الكيمياء العضوية : النظرية
التركيبية (Structural theory) معتمدين علي فكرتين هما :

1 - أن العناصر المكونة للمركبات العضوية يمكنها أن ترتبط بعدد ثابت من الروابط
يسمي بالتكافؤ . فالكربون مثلاً ، رباعي التكافؤ : أي أن ذرة الكربون قادرة علي
تكوين أربع روابط . والأكسجين ثنائي التكافؤ ، فذرة الأكسجين تستطيع تكوين
رابطتين . أما الهيدروجين والهالوجينات فهي أحادية التكافؤ فنراتها ترتبط برابطة
واحدة :



2- أن أية ذرة الكربون مثلاً يمكن أن ترتبط مع ذرات أخرى من الكربون بواسطة
واحد أو أكثر من روابط التكافؤ . وتظهر أهمية هذه النظرية من خلال المثال المبسط
التالي :

عند النظر إلى أصيغة الجزيئية C_2H_6O نجد أننا يمكن كتابة صيغتين بنائيتين لمركبين لهما نفس الصيغة الجزيئية إلا أنهما يختلفان في صفاتهما : أحد المركبين يعرف بنثائي مثيل أيثر له درجة غليان منخفضة (24.9°) - غاز في درجة حرارة الغرفة - ، أما المركب الآخر ويسمى بالكحول الإيثيلي وهو سائل درجة غليانه (78°) م . وعند مفاعلة هذين المركبين مع فلز الصوديوم نجد أن الكحول يتفاعل بشدة محرراً غاز الهيدروجين . أما الأثير فلا يتفاعل ز وتوضح لنا الصيغة التركيبية للمركبين هذا الاختلاف بوضوح . فالذرات في الكحول مرتبطة بشكل يختلف كما هو الأثير . ففي الكحول ترتبط احدي ذرات الهيدروجين بالأكسجين لكن في الأثير ترتبط جميع ذرات الهيدروجين بذرتي الكربون . فعند تفاعل الكحول مع الصوديوم تراح ذرة الهيدروجين المرتبطة بالأكسجين من قبل الصوديوم .



المدارات الذرية للعناصر الأساسية في المركبات العضوية :-

سوف نحاول توضيح المدارات الذرية لكل من الهيدروجين والكربون والنتروجين والأكسجين والهالوجينات حيث تعتبر هذه العناصر الأكثر تواجداً في الجزيئات العضوية . وأن كل إلكترون في الذرة يوجد في حيز حول النواة يعرف بالمدار ولا يمكن للمدار أن يستوعب أكثر من إلكترونين كحد أقصى وهناك أنواع مختلفة من المدارات تعرف بـ s, p, d, f : يهمننا في كل المركبات العضوية هما مدارات s, p . ولقد وجد أن المدار s كروي والمدار p أشبه بفصين متماسين علي طول المحور . والمدارات p الثلاث الموجودة في أي من مستويات الطاقة متعامدة فيما بينهما . وعلي الرغم من أن الحسابات تصف لنا الحيز المحدد لكل إلكترون إلا أنها لا تستطيع تحديد موقع الإلكترون بالضبط في أي لحظة لأن الإلكترون يتحرك بسرعة كبيرة جداً (تساوي سرعة الضوء تقريباً) . لذلك فإن المدار غالباً ما يوصف بـ " السحابة الإلكترونية "

ولنتعرف إلى المدارات الذرية وترتيبها في العناصر الذرية الأساسية في المركبات العضوية .

الهيدروجين (H) :-

للـهـيـدروـجـين عـدد ذري واحد وذرة الهيدروجين تحتوي علي إلكترون واحد يمثل الغلاف ذا الطاقة الأقل (K) ويتواجد في المدار $1s$ الكروي . وللسهولة فإن مثل هذا المدار يرسم بشكل دائرة نصف قطرها يمثل احتمال وجود الإلكترون في ذلك الحيز في الفراغ .

الكربون (C) :-

إن التوزيع الإلكتروني للكربون يوضح أن الإلكترونات الأربعة في الغلاف الثاني (الخارجي) موزعة بشكل $2s^2 2p^2$ ولكن بسبب التناظر بين إلكترونَي المستوي p فإن كلا منها يحتل مدار p مستقل وبذلك يكون التوزيع الإلكتروني في الغلاف الثاني لذرة الكربون هو $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$

النيتروجين (N) :-

إن التوزيع الإلكتروني لذرة النيتروجين هو $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ويظهر وجود ثلاثة إلكترونات منفردة في مدارات p الثلاث . وبما أن مدارات p الثلاث متعامدة يتوقع من التوزيع الإلكتروني أعلاه أن تكون زوايا الروابط في جزيئة الأمونيا (90°) . ولكن قياسات الزوايا في الواقع تختلف في الجزيئات عن قيمتها هذه لأن المدارات الذرية البسيطة تتغير عند تكوينها للروابط الكيميائية .

الأكسجين (O) :-

وتتبع نفس الطريقة في توزيع الإلكترونات علي مدارات الغلاف الخارجي للأكسجين الذي يحتوي علي ستة إلكترونات ($2s^2 2p^4$) . إن أحد مدارات p يحتوي علي إلكترونين مزدوجا البرم .

الهالوجينات (X) :-

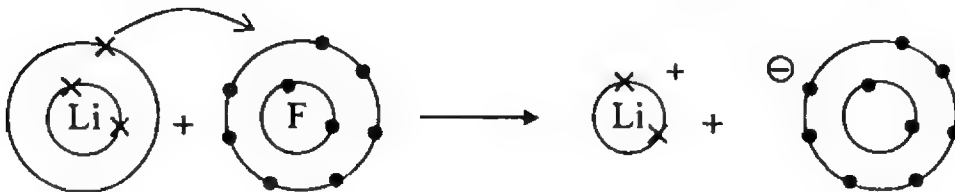
تحتوي الهالوجينات في غلافها الخارجي علي خمسة إلكترونات في مدارات P موزعة بحيث يحتوي مدار p علي مزدوج إلكترونين أما مدار p الثالث فيحتوي علي إلكترون منفرد لذلك فإن الهالوجينات تكون أحادية التكافؤ .

الروابط الكيميائية :-

عند النظر إلي الجدول الدوري نجد أن عناصر المجموعات الأولى والثانية والثالثة بسبب طبيعتها الإلكترونية تميل لفقدان الإلكترونات مكونة أيونات لها الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل وعلي العكس تميل عناصر المجموعات الخامسة والسادسة والسابعة إلي اكتساب الإلكترونات وتكون أيونات سالبة لها الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل . أما العناصر في وسط الجدول الدوري فلا تميل لاكتساب أو فقدان إلكترونات مثل الكربون ولذلك لا يعطي أيونات موجبة أو سالبة . لقد وضعت أولي الأفكار عن طبيعة الترابط الكيميائي من قبل لويس Lewis وكوسال Kossal حيث اقترحا نوعين رئيسيين للروابط الكيميائية هما : (الرابطة الأيونية) و (الرابطة التساهمية) .

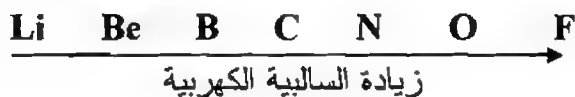
أولاً : الرابطة الأيونية :-

لنأخذ التفاعل التالي بين فلز الليثيوم وعنصر الفلور



ان انتقال إلكترون من ذرة الليثيوم إلي ذرة الفلور يؤدي إلي تكون أيونين متعاكسي الشحنة تربطهما معاً قوة التجاذب . ويمكن علي هذا الأساس تعريف الروابط الأيونية بأنها :

" قوة التجاذب بين شحنتين متعاكستين . ويحدث هذا بسبب اختلاف السالبة الكهربائية للذرتين المتحدتين (الليثيوم والفلور في هذا المثال) . والسالبة الكهربائية هي قابلية الذرة في الجزئية علي جذب الإلكترونات نحوها . ان السالبة الكهربائية تزداد بالذهاب من اليسار إلي اليمين في أي صف أفقي في الجدول الدوري .



وتقل من الأعلى إلي الأسفل في عناصر أية طائفة من طوائف الجدول الدوري

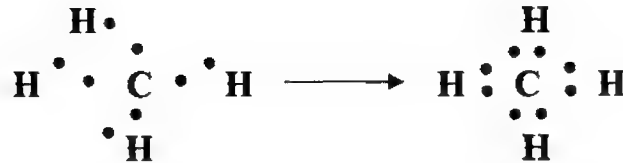


يحاط أيون الفلوريد السالب بعدد من أيونات الليثيوم الموجبة في فلوريد الليثيوم كما يحاط أيون الليثيوم الموجب بعدد من أيونات الفلوريد السالبة . لذلك لا يمكن أن كل أيونين متعاكسين (Li^+ , F^-) ترتبطان مع بعضهما لتكوين جزيئة LiF كما هو موضح أعلاه بصورة مستقلة عن بقية الأيونات . أن هذا الترتيب المنتظم لأيونات المركب معاكسة الشحنة يعطيه الخاصية البلورية .

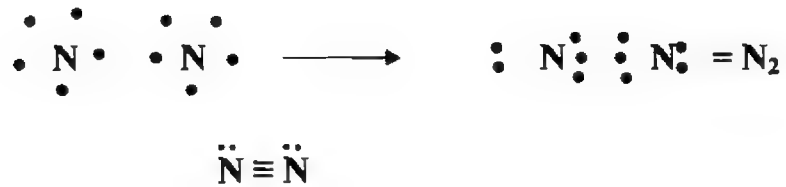
ثانياً : الروابط التساهمية :-

عند اتحاد ذرتين متشابهتين في السالبة الكهربائية فإننا لا نتوقع أن تنتقل إلكترونات احدي الذرتين إلي الأخرى كما في حالة فلوريد الليثيوم . ففي هذه الحالات تصل كلتا الذرتين إلي الترتيب الإلكتروني لغاز نبيل عن طريق مشاركة كل منهما بالإلكترون لتكوين الرابطة التساهمية بينهما . تحتوي ذرة الهيدروجين علي إلكترون واحد وعند تكوين جزيء هيدروجين تشارك الذرتان كل بالإلكترون في تكوين الرابطة

بينهما بالحصول علي الترتيب الإلكتروني المستقر " وبنفس الطريقة ، يمكننا تصور كيفية تكوين جزيئات CH_4 , HF , F_2



وفي بعض الحالات قد تتكون بين ذرتين تساهمية مضاعفة كما في حالة جزيئة النيتروجين



السالبية الكهربائية وقطبية الرابطة :-

عرفنا السالبية الكهربائية بقابلية الذرة في الجزيئة علي جذب إلكترونات الرابطة نحوها . فإذا بدأنا بالفلور كقاعدة فإن الذرات علي يساره في الجدول الدوري تكون أقل كهروسالبية فيه . لذا فإن هذه الذرات تحتاج إلي طاقة أقل لبلوغ حالة الغاز النبيل عند إعطائها إلكتروناتها . أما العناصر تحت الفلور في نفس طائفته فإنها الأخرى تكون أقل سالبية كهربائية مع زيادة العدد الذري لأن حجم الذرة يصبح أكبر

ويزداد عدد الإلكترونات حول النواة مما يؤدي إلى حجب جذب النواة للإلكترونات .
 فلو أن كل ذرة قدرة معينة علي جذب الإلكترونات لذلك فإن الذرات المرتبطة بروابط
 تساهمية تتفاوت درجة جذبها للإلكترونات . ولمعظم الذرات في الجزيئات العضوية
 (عدا الهيدروجين) سالبية كهربائية أكبر مما للكربون . لذا نتوقع أن يكون زوج
 إلكترونات الرابطة بين ذرة الكربون وأية ذرة (عدا الهيدروجين) لها سالبية كهربائية
 أعلى من الكربون في جزيئة المركب العضوي . ولذلك تتراح الإلكترونات نحو الذرة
 الأعلى سالبية كهربية . ويطلق علي مثل هذه الروابط التساهمية بـ " الرابطة القطبية "
 أما عندما تكون ذرة الكربون مرتبطة مع ذرة كربون أخرى أو مع الهيدروجين فإن كل
 من الذرتين تجذبان زوج إلكترونات الرابطة بنفس القوة تقريباً وتسمى مثل هذه الرابطة
 التساهمية بـ " الرابطة غير القطبية " ويوضح الجدول التالي السالبية الكهربائية لبعض
 العناصر التي لها أهمية كبيرة في بنية المركبات العضوية .

السلبية الكهربائية لبعض العناصر

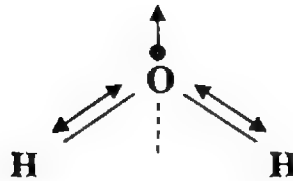
<u>H</u>						
2.1						
<u>Li</u>	<u>Be</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>
1.0	1.5	2.0	2.5	3.1	3.5	4.1
<u>Na</u>	<u>Mg</u>	<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>
1.0	1.2	1.5	1.7	2.1	2.4	2.8
<u>K</u>	<u>Zn</u>					<u>Br</u>
0.9	1.7					2.7
	<u>Cd</u>					<u>I</u>
	1.5					2.2
	<u>Hg</u>					
	1.4					

ثنائيات الأقطاب وعزم ثنائي القطب :-

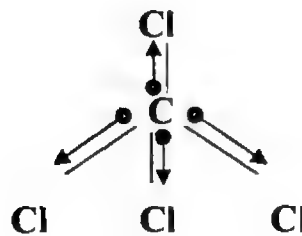
علمنا أن الكثافة الإلكترونية للرابطة التساهمية بين ذرتين مختلفتين في السالبية الكهربائية تزدح نحو الذرة الأعلى منها في سالبيتها الكهربائية مما يولد شحنة جزئية سالبة عليها وشحنة جزئية موجبة على الطرف الآخر للرابطة التساهمية ويشير إلى ذلك بـ δ^+ , δ^- وتسمى مثل هذه الرابطة برابطة ثنائية القطب . ويوضح اتجاه حركة الإلكترونات بسهم يشير رأسه إلى الطرف السالب من الرابطة التساهمية القطبية .



وقد تحتوي الجزيئة العضوية على أكثر من رابطة قطبية واحدة وتكون محصلة عزوم هذه الروابط هي عزم ثنائي القطب للجزيئة ككل ويعبر عنه بوحدات الديباي (Debye) . ففي جزيئات الماء مثلاً تكون الكثافة الإلكترونية أقرب إلى الأكسجين منها إلى الهيدروجين بسبب السالبية الكهربائية الأعلى للأكسجين . وتحتوي جزيئة الماء على رابطتين قطبيتين محصلتهما هي عزم ثنائي القطب للجزيئة .

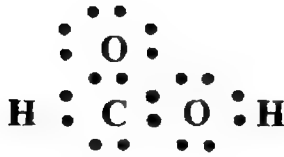


وقد تكون الجزيئة غير القطبية رغم احتوائها على عدد من الروابط القطبية وذلك لأن محصلة عزوم الروابط للجزيئة تساوي صفراً كما هي الحال في رابع كلوريد الكربون :

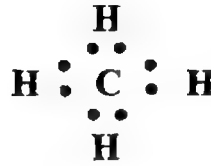


صيغ لويس :

تتضمن التفاعلات الكيميائية إعادة توزيع الإلكترونات ضمن أو بين الجزيئات لتكوين روابط جديدة . لذلك يتطلب منا فهم الكثافة الإلكترونية حول الذرات في الجزيئة لكي نفهم هذه التفاعلات بصورة أعمق . ولكي نتصور التوزيع الإلكتروني للذرات في الجزيئة يمكننا كتابة صيغ لويس التي تمثل فيها إلكترونات التكافؤ في الجزيئة بنقاط كما في الأمثلة التالية :



حامض الفورميك

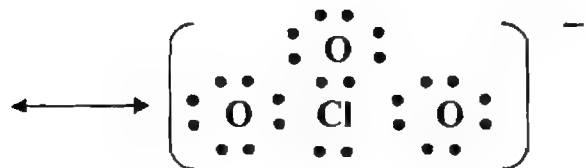


جزيئة ميثان



جزيئة كلور

أما إذا كان التركيب أيونياً فيمكن الحصول علي الأيون الملائم في هذه الحالة بإضافة أو سلب إلكترون واحد أو أكثر من تركيب الجزيئة . لنتصور أيون الكلورات (ClO_3^-) كمثال . ان للكلور سبعة إلكترونات في غلافه الخارجي ($\cdot \cdot \text{Cl} \cdot \cdot$) وللاكسجين ستة إلكترونات ($\cdot \cdot \text{O} \cdot \cdot$) . فعند اتحاد ذرة كلور واحدة وثلاث ذرات أكسجين نجد أن التركيب بحاجة إلي إلكترون واحد لكي يصبح فيه لجميع الذرات التركيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل . ولكي تحمل مجموعة ClO_3 شحنة سالبة .

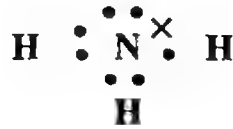


أيون الكلورات

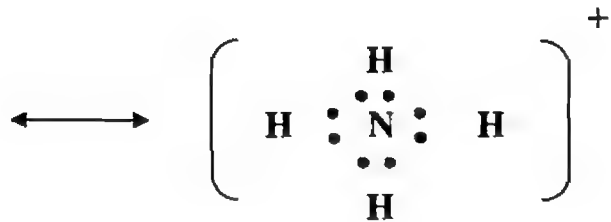
مثال آخر أيون الأمونيوم NH_4^+

لذرة النتروجين خمسة إلكترونات في غلافها الخارجي وياتحادها مع ثلاث

ذرات هيدروجين يتكون الأمونيا .



وعندما تشارك جزيئة أمونيا مزدوجها الإلكترون مع بروتون يتكون أيون الأمونيوم .



الرزونات : Resonance :-

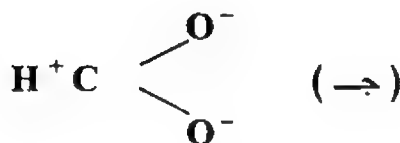
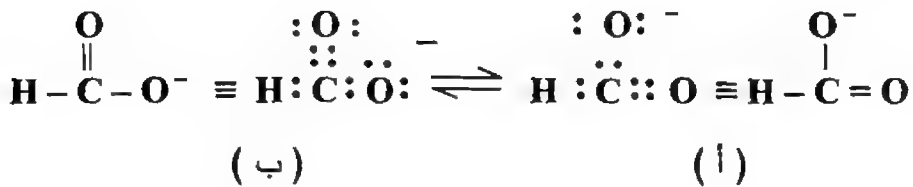
يمكن أن تكتب لكثير من الجزيئات وخاصة العضوية أكثر من صيغة لويس

واحدة . فيمكن كتابة أيون الفورمات بصيغتين متكافئتين في التوزيع الإلكتروني

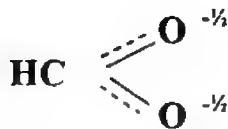
(أ , ب) . وإضافة إلي هاتين الصيغتين يمكن كتابة صيغة ثالثة (ج) ولكنها غير

مهمة بالمقارنة مع (أ) و (ب) بسبب انفصال الشحنات الذي يحتاج إلي

طاقة عالية .



يطلق علي مثل هذه التراكيب بالتراكيب الرزوناتية أو التراكيب الواهبة لا يمثل أي من هذين التركيبين التركيب الحقيقي لأيون الفورمات . ولذلك يعتبر التركيب الفعلي هجيناً يهب إليه التركيبات (أ) و (ب) . ان التراكيب الرزوناتية لا تمثل تراكيب حقيقية للجزيئات أو الأيونات وإنما هي تراكيب فرضية ليس لها معنى فيزيائي . بالإضافة إلي أن الهجين يكون اثبت من أي من التراكيب الواهبة إليه . كيف نكتب إذن الصيغة التركيبية لأيون الفورمات بحيث إنها توضح لنا تركيبه الفعلي ؟ أمامنا احتمالين : أما أن نكتب جميع الصيغ الرزوناتية ونضع سهماً ذا رأسين (\leftrightarrow) كما فعلنا في حالة التركيبين أ ، ب أو أن نكتب صيغة - لا تطابق قاعدة لويس ولكنها محاولة لتمثيل الهجين كما مبين في أدناه .



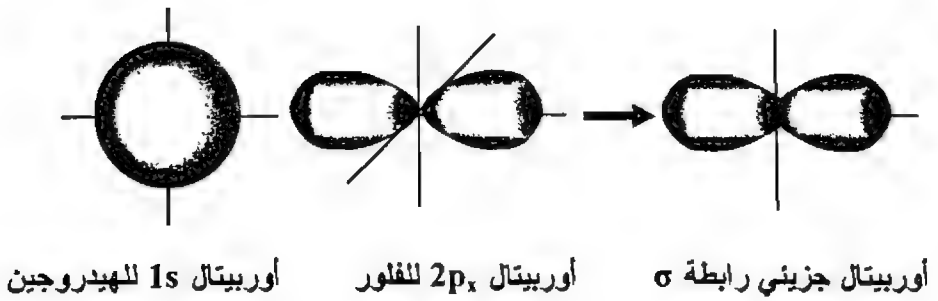
حيث تمثل الرابطة بين الكربون والأكسجين فيها بخط متصل وآخر متقطع للدلالة علي أنها وسط بين الأربطة المزدوجة الصرفة ولأربطة المنفردة الصرفة . وتحمل كل من نرتي الأكسجين فيها نصف الشحنة السالبة الكلية لأيون الفورمات .

تكوين الرابطة التساهمية :-

الرباط التساهمي يحدث عندما يتداخل مدار ذري له إلكترون منفرد من ذرة ما مع مدار ذري له إلكترون منفرد من ذرة أخرى . والتداخل هذا يولد مداراً جديداً يحتوي علي كلا الإلكترونين المشتركين يعرف بـ " مدار جزيئي " . ومثال علي ذلك هو تداخل المدار $1s$ لكل من نرتي هيدروجين لتكوين جزيئة H_2 . وأن السحابة الإلكترونية حول النواتين قادرة علي ربطهما في مدار جزيئي . وإذا أخذنا مقطع عرضي لهذه السحابة الإلكترونية نجد أن شكل المدار الجزيئي هذا اسطواني مع تـخـصـر في الوسط . ويطلق علي هذه الرابطة الجزيئية " برابطة سيجما (σ) . نستنتج مما ذكر أن التداخل الملائم لمداري $1s$ الذرية لذرتي هيدروجين يؤدي إلي تكوين

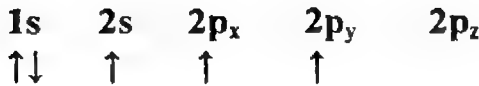
مدار جزيئي . وإن هذا المدار لا يستوعب لأكثر من إلكترونين متعاكسي البرم ($\uparrow\downarrow$) .

ويمكن أيضاً لنوعين مختلفين من المدارات الذرية أن تتدخلا معاً لتكوين مدار جزيئي _ رابطة سيجما (σ) ففي حالة تكوين فلوريد الهيدروجين (HF) يتداخل مدار $1s$ من ذرة الهيدروجين مع مدار $2p_x$ من ذرة الفلور ويؤدي ذلك إلى تكوين مدار جزيئي _ رابطة سيجما بينهما . وهذه الرابطة الناتجة من تداخل مدار s و مدار p تختلف تماماً من حيث الشكل عن الرابطة المتكونة من تداخل مداري $1s$.



المدارات المهجنة في الكربون :-

والآن لنطبق مبادئ تكوين الرابطة التساهمية التي ذكرناها في الفقرة السابقة علي تكوين الروابط في مركبات الكربون . لتأخذ الميثان (CH_4) مثلاً علي ذلك ان الكربون يقع في الدورة الثانية من الجدول الدوري . يحتوي الغلاف الأول علي إلكترونين ويحتوي في غلافه الخارجي علي أربع إلكترونات (إلكترونات التكافؤ) موزعة كما يلي :

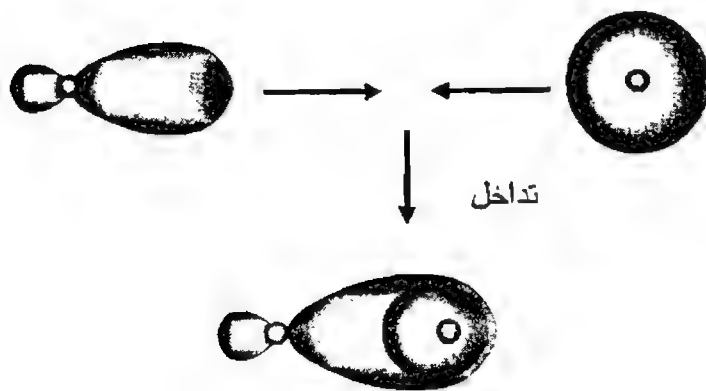


ويظهر من أن إلكترون المدار الذري $2s$ مزدوجان ولا يستطيعان الاشتراك في تكوين روابط . ويحتوي كل من المدار $2p_x$ و $2p_y$ علي إلكترون واحد مما يدل علي أن الكربون ثنائي التكافؤ في حالته الأساس . إذا كيف يمكن لنظرية المدار الجزيئي أن تفسر لنا تكوين أربع روابط متكافئة في الميثان ؟

إن إبعاد أحد إلكترونَي المدار $2s$ إلى المدار $2p_z$ الفارغ يؤدي إلى حصول أربع إلكترونات غير مزدوجة (أربع إلكترونات تكافؤ) إلا أن هذا يفسر تكوين الأربع روابط جزيئية متكافئة في الميثان وذلك لاختلاف هذه المدارات في الشكل والحجم والطاقة . فالرابطة الجزيئية الناتجة من تداخل $2s$ للكربون مع مدار $1s$ للهيدروجين تختلف بالتأكيد من تلك الناتجة عن تداخل مدار $2p$ للكربون مع $1s$ للهيدروجين ويعني هذا سوف تكون في جزيئة الميثان ثلاث روابط جزيئية متكافئة ($p-s$) ورابطة جزيئية مختلفة ($s-s$) .

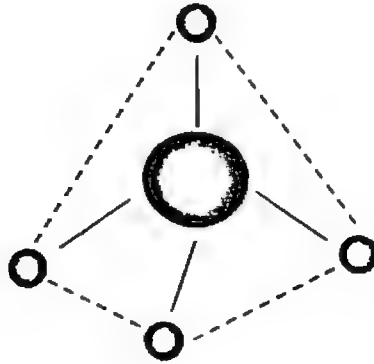
وتقدم لنا نظرية تهجين المدار حلاً لهذه المشكلة : فالمدارات الأربعة تتجهن مولدة أربع مدارات جديدة متكافئة من حيث الشكل والطاقة تسمى مدارات sp^3 المهجنة تعمل فيما بينها زاوية 109.5° وتشير إلى رؤوس هرم رباعي منتظم . ولكل مدار sp^3 محور ينصف المدار ماراً بالنواة يحدث عليه تداخل المدار في الغالب .

فعند ترابط الكربون مع ذرة أخرى كنزرة الهيدروجين فإن الفصل الكبير للمدار sp^3 يسهل تداخلاً أفضل وبالتالي ينتج رابطة قوية . والشكل التالي يوضح تكوين المدار الجزيئي بين الكربون - الهيدروجين ($C-H$) حيث يمثل احدي روابط سيجما الكربون - الهيدروجين الأربعة في الميثان .



الترتيب الرباعي السطوح للمدارات الجزيئية للكربون :

ان الإلكترونات الأربعة في مدارات الكربون تتناثر مع بعضها لذلك فإن الفصوص الكبيرة لروابط سيجما (σ) في الميثان مثلاً تنتشر في حيز الجزيئية لكي يكون الواحد أبعد ما يمكن من الآخر . والتناثر هذا يحدد شكل الجزيئة . وعند تحديد المحور (أي الخط الرابط بين نواة الكربون ونواة الهيدروجين) لكل من روابط سيجما فإن الزاوية بين أي اثنين من هذه الروابط تكون 109.5° ويمكن توضيح ذلك بالنموذج التالي :-

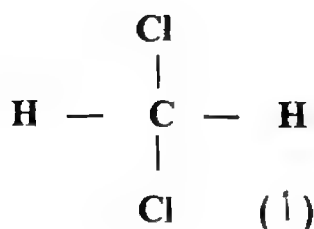
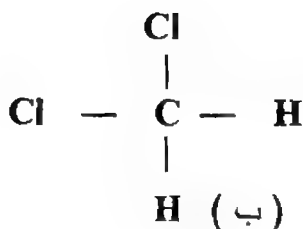


وإذا رسمنا خطأ وهمياً متقطعاً بين ذرات الهيدروجين يحصل شكل هرم رباعي السطوح (تحتل نواة الكربون مركز الهرم وتتجه الروابط الأربعة نحو الزوايا الأربعة للهرم) . لهذا السبب نسمي ذرة الكربون المحتوية على أربعة روابط سيجما — ذرة كربون رباعي السطوح . وبصورة أدق نعني : أن الذرات الأربعة المرتبطة بالكربون موزعة في حيز الجزيئية بحيث تعمل زوايا تقدر بـ 109.5° .

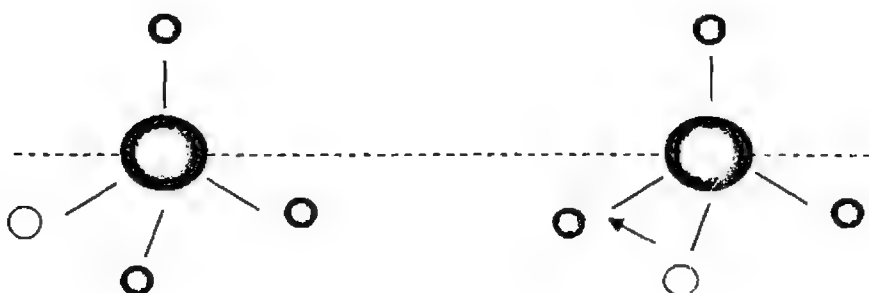
الصيغة التركيبية والمركبات الحقيقية :

من الممكن كتابة أكثر من صيغة مسقط واحد لثنائي كلور وميثان CH_2Cl_2

كما يتضح فيما يلي :



ففي (أ) نجد أن ذرتي الكلور متقابلتين . لكن في (ب) نجدهما متجاورتين ومتقاربتين . إن الشكلين المستويين الجزيئية CH_2Cl_2 لا يظهر أن التركيب الحقيقي للذرات في حيز الجزيئية . ففي الترتيب الرباعي السطوح للروابط تكون الزاوية بين الرابطتين اللتين تربطان ذرتي الكلور 109.5° وليس 108° أو 90° دائماً فالتركيب المجسم (الهرم الرباعي) يوضح أنه لا يمكن كتابة أكثر من صيغة تركيبية واحدة لـ CH_2Cl_2 كما في الشكل التالي :



الدوران حول محور الرابطة :

لقد ذكرنا سابقاً أن معظم المركبات العضوية تحتوي علي أكثر من ذرة كربون واحدة . وإن الكربون في هذه الجزيئات ترتبط مع بعضها بروابط تساهمية تتكون من تداخل مدار sp^3 لذرة كربون مع مدار sp^3 لذرة كربون أخرى (sp^3-sp^3) كما لجزيئة الإيثان . يمكن لإحدى ذرتي الكربون وذرات الهيدروجين الثلاث المرتبطة بها أن تدور بحرية حول محور الرابطة بالنسبة لذرة الكربون الأخرى . إن الدوران حول محور الرابطة لا يؤثر في قوة ($C_2 - C_1$) فإن تداخل مداري sp^3 الذي نتجت عنه

الرابطه سيجما هو نفسه في أي من وضعيات الدوران لأن شكل المدار الجزيئي هذا أسطواني وإن إمكانية الدوران حول الرابطه سيجما (C-C) خاصية مهمة جداً لكل مركبات الكربون .

تصنيف المركبات العضوية :-

تُصنف المركبات العضوية إلى ثلاث مجاميع رئيسية :-

1- الأليفاتية :

أ- غير الحلقية : سلسلة الكربون مفتوح .

ب- الحلقية : سلسلة كربون مغلقة . وتشابه المجموعة الأولى (أ) في معظم خواصها .

2- المركبات الأروماتية : هي مركبات حلقية تحتوي علي حلقة بنزين علي الأقل وتدخل أيضاً تحت هذه المجموعة من المركبات ، مركبات أروماتية لابنزينية .

3- الحلقية (غير المتجانسة) : هذه المركبات حلقية الشكل تحتوي في الحلقة ذرات عناصر أخرى بجانب الكربون وفي بعض الحالات قد لا تحتوي الحلقة علي أي ذرة كربون .

ميكانيكية التفاعلات العضوية :-

لقد أجريت دراسات عديدة حول ميكانيكيات التفاعلات الكيميائية العضوية . والميكانيكية خطوط فعلية أو فرضية يتبعها التفاعل الكيميائي . ان المعادلة الكيميائية تبين المواد المتفاعلة والنتيجة للتفاعل ولكنها لا تعطي فكرة عن كيفية حدوث التفاعل . ويحدث كثير من التفاعلات عن طريق نواتج وسطية يمكن أو لا يمكن عزلها . وعندما يتكون ناتج من جراء تصادم المواد المتفاعلة ولا تتكون النواتج النهائية عن طريق نواتج وسطية تعرف مثل هذه التفاعلات بأنها ذات خطوة واحدة . الا ان معظم التفاعلات معقدة حيث يتم خلال عدة خطوات تفاعل .

والميكانيكيات عموماً هي نظريات وضعت لتفسير الحقائق التي يتم الحصول عليها عن طريق التجارب . والدراسات الميكانيكية تتضمن أيضاً طبيعة " الحالة الانتقالية " التي تؤدي إلى تكوين نواتج وسطية ومن ثم إلى النواتج النهائية . ويمكن تفسير المعلومات العملية المستقاة من التجارب بأكثر من ميكانيكية واحدة قد تبدو جميعها مقبولة . وعلى أي حال فإن قبول أية واحدة منها يعتمد على مدى اتفاق النتائج من الناحيتين النظرية والعملية . وتوجد في الوقت الحاضر عدة طرق عملية يمكن من خلالها تشخيص الميكانيكية المقبولة . وتتضمن هذه :

- 1- الحركيات : الدراسات الحركية تهتم بسرعة التفاعلات وتعتبر من أكثر الطرق العامة في تشخيص ميكانيكية التفاعل .
- 2- تشخيص جميع نواتج التفاعل .
- 3- الكشف عن أو فصل النواتج الوسيطة ومن الطرق الخاصة في الكشف عن النواتج الوسيطة تجارب كمش " تصيد النواتج الوسيطة " .
- 4- تأثير تغيير تركيب المواد المتفاعلة على سرعة التفاعل .
- 5- تأثير تغيير المذيب على سرعة التفاعل .
- 6- الأدلة من الكيمياء الفراغية .
- 7- استعمال النظائر . هذه الطرق مفيدة جداً خاصة في تتبع الدور الذي تلعبه ذرة معينة في التفاعل .
- 8- استعمال تجارب العبور .

لننحصر بصورة مفصلة ما يحدث لمركب يحتوي على روابط تساهمية عندما يعاني تفاعلاً كيميائياً :

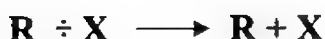
نأخذ التفاعل التالي :-



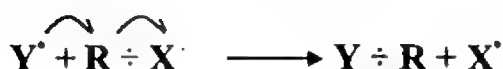
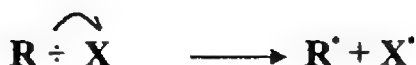
حيث كل من YR , RX جزئية تساهمية . ويتضح من هذا التفاعل أن الرابطة $(R - X)$ قد انكسرت وتكونت محلها الرابطة الجديدة $(Y - R)$. ان ميكانيكية

التفاعل هذه تعتمد علي الطريقة التي يتم فيها انكسار الرابطة . وهناك ثلاثة احتمالات لحدوث الانكسار . ونتيجة للدراسات العديدة فقد ظهر أن الطريقة التي يتم خلالها انكسار الرابطة تعتمد علي طبيعة (R) , (X) , (Y) وكذلك علي ظروف التجربة :-

أولاً : احتفاظ كل من الذرتين بأحد إلكترونات الرابطة التساهمية R_X :



ولتوضيح هذا النوع من انكسار الرابطة يمكن استعمال سهم مقوس بنصف رأس للدلالة علي انتقال إلكترون واحد (\curvearrowright)



ان هذه الطريقة في انكسار الروابط تؤدي إلي ما يسمى " بالجذر الحر " والانكسار من هذا النوع يسمى " بالإنشطار المتجانس " Homolytic cleavage . والجذور الحرة هي ذرات أو جزيئات تحتوي علي إلكترون منفرد مثل الميثيل (CH_3^{\bullet}) . ان معظم هذه الجذور تكون متعادلة كهربائياً وتسلك ككواشف باحثة عن الإلكترونات وهي فعالة جداً . وعندما تكون هذه الجذور الحرة مستقرة فإن استقرارها يرجع الي الرزونانس . أن الجذور الحرة تكون باراً مغناطيسياً أي أنها تمتلك عزوماً مغناطيسية دائمة صغيرة ، وذلك بسبب وجود الإلكترون المنفرد . ويستفاد من هذه الصفة في الكشف عن الجذور الحرة . والجذور ثنائية الإلكترون معروفة أيضاً . وهذه الأنواع من الجذور تحتوي علي زوج من الإلكترونات المنفردة (غير المزدوجة) مثل جذر المثلين ($:CH_2$) .

وبصورة عامة : ان تفاعلات الجذر الحر تحدث بمساعدة مركبات من شأنها توليد جذور حرة ، أو بواسطة الضوء أو بالحرارة . علاوة على ذلك فإن التفاعلات التي تتبع ميكانيكية الجذر - الحر تنتبظ بوجود مركبات تعرف بقابليتها على الاتحاد السريع مع الجذور الحرة .

ثانياً : ذرة أو مجموعة (R) تحتفظ بالمزدوج الإلكتروني :

هذه التفاعلات يمكن وصفها بالشكل التالي :



ويعرف مثل هذا التفاعل " بالانتشار غير المتجانس " ويطلق على Y كاشفاً (باحثاً عن الإلكترونات) أو كاشف كاتويد حيث يحاول تقبل إلكترونين من R ومشاركتها معه . كذلك فإن الكاشف الباحث عن الإلكترونات يهاجم الجزيئة في النقطة التي تكون فيها الكثافة الإلكترونية في أعلاهما فعندما يثار تفاعل الإحلال لكاشف باحث عن الإلكترونات يعرف التفاعل بتفاعل إزاحة باحث عن الإلكترونات SE (Substitution = S , إحلال = Electrophilic = E = إلكتروفيلي) وعندما تحمل R^- شحنة سالبة على ذرة كربون أي أن يكون له مزدوج إلكتروني غير مشترك ، فإن هذه المجموعة تدعى بـ " كاربانيون " Carbanion . ان المعلومات العملية الكثيرة تؤكد أن الكاربانيون هو رباعي السطوح يحتل زوج الإلكترونات أحد أوربيتالات sp^3 الأربعة فيه .

والتميز بين هذا النوع من انكسار الرابطة يستعمل سهم برأس كامل (↷) للدلالة على انتقال مزدوج إلكتروني .



ثالثاً : ذرة أو مجموعة R تفقد المزدوج الإلكتروني المشترك :-

ويمكن توضيح ذلك بالمثال الثاني :-



أي أن المزدوج الإلكتروني يبقى مع X يعكس ما يحدث في تفاعلات من النوع .

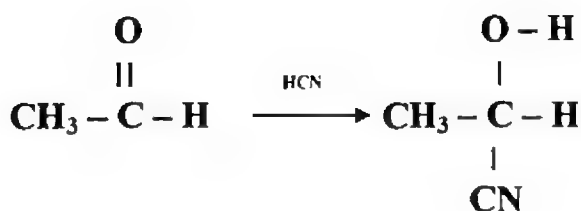
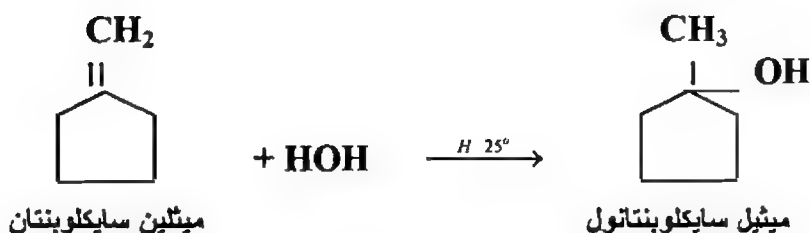
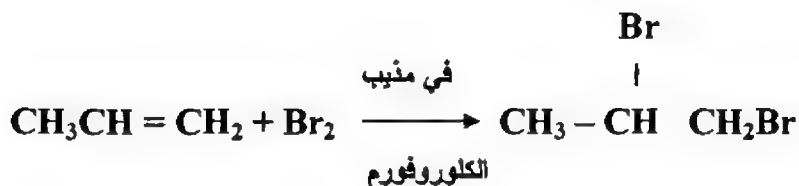
ثانياً : أن هذا النوع من انكسار الرابطة يعرف أيضاً " بالإنتمار غير المتجانس " ويسمى Y كاشفاً باحثاً عن النواة أو كاشف " أنيونويد " Anioniod قادراً علي تجهيز المزدوج الإلكتروني .

والكاشف الباحث عن النواة يهاجم عادة نقطة ذات كثافة منخفضة في الجزيئة . تعرف التفاعلات التي تنار بكاشف باحث عن النواة بتفاعلات إزاحة باحثة عن النواة (SN) (Substitution = s = إحلال ، Nucleophilic = باحث عن النواة) وتسمى المجموعة R^+ أيون كاربونيوم Carboniumion . وأيون الكاربونيوم مثلث مستوي تحصر المدارات الثلاث فيما بينها زاوية 120° . وبسبب الشحنة التي يحملها الكاربونيونات (R^-) وأيونات الكاربونيوم (R^+) تكون عادة فعالة جداً وغير مستقرة . واعتماداً علي طبيعة الكاشف الذي يثير التفاعل وعلي طبيعة المادة المتفاعلة معه . يمكن تمييز ثلاثة أنواع رئيسية من التفاعلات الكيميائية العضوية هي : تفاعلات إضافة وإزاحة وحذف ونترج أدناه بعض الأمثلة المبسطة لكل نوع من أنواع التفاعلات .

أ- تفاعلات الإضافة :-

تتم تفاعلات الإضافة مع المركبات غير المشبعة . فالجزيئات غير المشبعة تكون قادرة علي تقبل إلكترونات (أي ذرات أو مجموعات لها شحنة سالبة _ كما في (Y^-, R^-)) دون أن تؤثر علي إعداد مدارات غلاف التكافؤ أو التوزيع الإلكتروني

ويتوضح مثل هذه التفاعلات في المركبات العضوية المحتوية علي روابط مزدوجة أو ثلاثية .



ب- تفاعلات الإحلال (الاستبدال) :

يحدث تفاعل الإحلال عندما تحل ذرة أو مجموعة (كاشف) محل ذرة أو مجموعة في جزئية المادة المتفاعلة .

الأسئلة

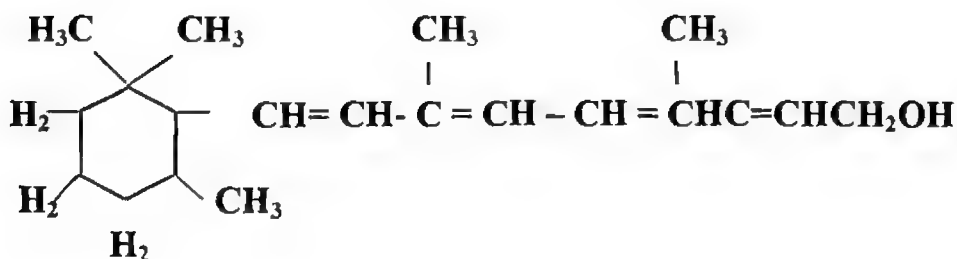
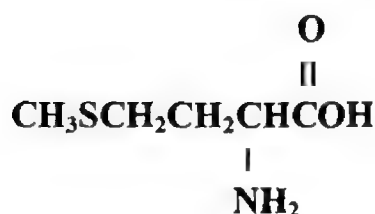
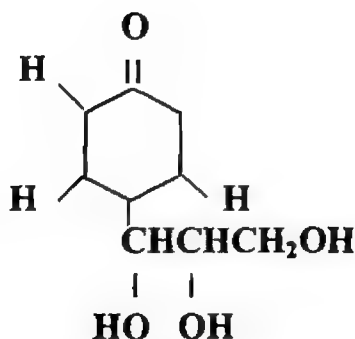
- 1- ما هي الخاصيتين الأساسيتين للمجموعة الفعالة ؟
- 2- ارسم تراكيب لويس للجزيئات التالية : $F_2, H_2S, H_2, HCl, HCCH$:
موضحاً الروابط القطبية واتجاه الاستقطاب وذلك بوضع δ^- ، δ^+ علي الذرتين المناسبيتين .
- 3- اشرح سبب الاختلاف الكبير بين درجة غليان كحول الايثيلي (78°) م وثنائي مثيل الاثير (-24°) م علي الرغم من أن لهما نفس الصيغة الجزيئية C_2H_6O .
- 4- لأي من المركبين في كل من أزواج المركبات التالية أصرة هيدروجينية أقوى :
أ - H_2O, H_2S ب - HCl, HF ج - HF, H_2O
- 5- ما هو عدد المدارات المهجنة المتكونة من تهجين المدارات الذرية التالية . ثم ارسم الشكل الهندسي لهذه المدارات .
أ - واحد s وثلاثة p
ب - واحد s واثنان p
ج - واحد s وواحد p
- 6- للأكسجين التوزيع الإلكتروني التالي :-

$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	\uparrow	\uparrow

 استنتج زوايا الروابط في HOH مفترضاً أن المدارات الذرية غير مهجنة .
 ان زوايا الروابط الحقيقية في HOH هي 105° وهي مقاربة لزوايا هرم رباعي السطوح المنتظم 109° وضح ذلك .
- 7- عرف المصطلحات التالية :
أ- المدار الذري
ب- مزدوج إلكتروني غير مشترك
ج- مدار هجيني .
- 8- بين تهجين وشكل مدار الذرة التي تحتها خط في كل من المركبات التالية :

أ- CF_4	ب- H_2S	ج- NF_3
د- BCl_3	هـ- OF_2	

- 9-وضح بصيغ المفاهيم المتوفرة لديك ، كيف تعلق ان المدارات sp^3 شكلاً (ذا أبعاد ثلاثة) و sp^2 مسطحاً و sp خطياً .
- 10- تحتوي المركبات العضوية التالية علي مجاميع فعالة ، عين كل من المجاميع وأذكر اسم المجموعة .



الباب الثانى
الهيدروكربونات المشبعة
[الألكانات]

الباب الثاني

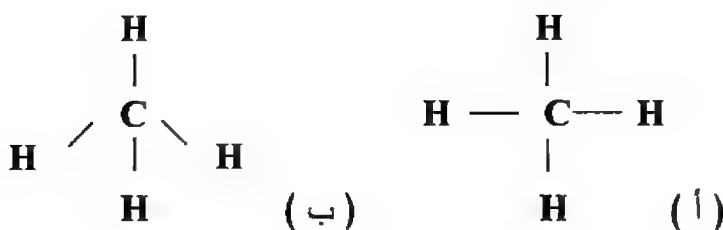
" الهيدروكربونات المشبعة "

(الألكانات ALKANES)

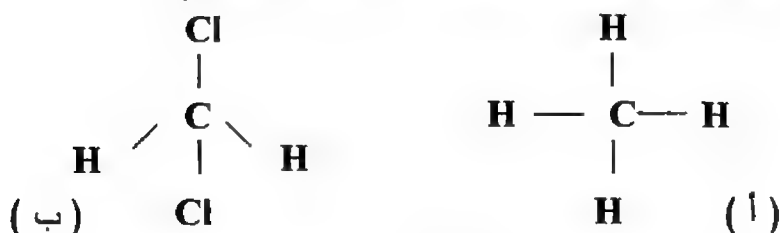
تعرف المركبات العضوية التي تتكون من كربون وهيدروجين فقط بالهيدروكربونات ، وهي مشبعة وغير مشبعة . والألكانات أو البارافينات هي هيدروكربونات مشبعة ، ويوجد العديد منها في الطبيعة مثل البترول .

الصيغة التركيبية :-

الميثان أبسط الألكانات ، صيغته الجزيئية CH_4 يمكن تمثيله بالصيغة البنائية المستوية (أ) أو بالصيغة المجسمة (ب)

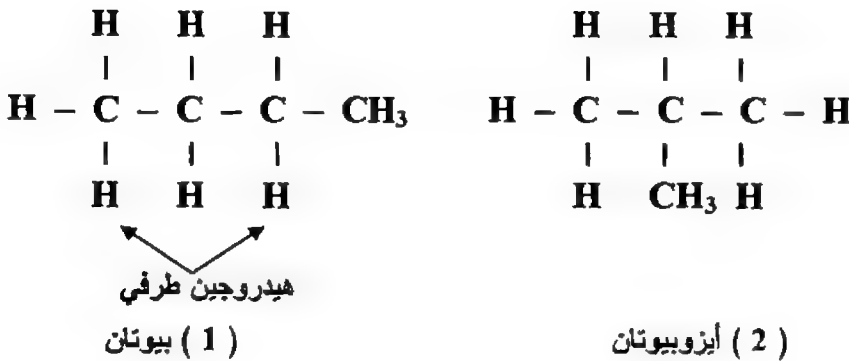


ويستدل من دراسة تفاعلات الميثان أن جميع ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون متكافئة من حيث الموقع . فإحلال ذرة كلور محل ذرة هيدروجين في الميثان يعطي مركباً واحداً فقط صيغته CH_3Cl . كما أن إحلال ذرتي كلور محل ذرتي هيدروجين في الميثان يعطي مركباً فقط صيغته CH_2Cl_2 كما يلي :



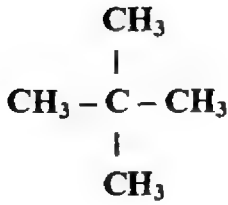
الأشياء الجزيئية (الأيزومرات) في الألكانات :-

عند استبدال ذرة هيدروجين مجموعة مثيل (CH_3) في جزيئة الميثان نحصل علي ألكان جديد : الإيثان (CH_3CH_3) . وفي حالة احتواء الألكان علي ثلاثة أو أكثر من ذرات الكربون فإن استبدال احدى ذرات الهيدروجين بمجموعة مثيل يؤدي إلي تكوين أكثر من تركيب مميز واحد . واستبدال الهيدروجين الطرفي للبروبان يعطي البيوتان (1) أما استبدال الهيدروجين الوسطي فيعطي الأيزوبيوتان (2) .

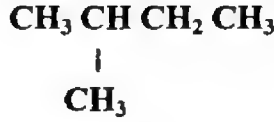


وعند مقارنة (1) و (2) نجد أن المركب (1) سلسلة كربون مستقيمة والمركب (2) سلسلة كربون متفرعة . ولهذين المركبين نفس الصيغة الجزيئية ولكنهما يختلفان في الصيغة البنائية . تعرف المركبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية وصيغ بنائية مختلفة بالاشباه الجزيئية (isomers) .

ولو أخذنا البيوتان وأجرينا نفس الخطوات السابقة علي نجد أن في هذه الحالة ان استبدال ذرة هيدروجين في البيوتان (بنوعيه) سوف يؤدي الي حصول ثلاثة أشباه جزيئية . فإن استبدال ذرة هيدروجين طرفية في (1) يؤدي الي تكوين البنتان (3) . أما استبدال احدى ذرات هيدروجين ذرة الكربون الثانية (لا فرق إذا كانت الثانية من اليمين أو من اليسار) فإن الناتج هو الشبيه الجزيئي الأيزوبنتان (4) . أما استبدال ذرة الهيدروجين الوسطية في المركب (2) يعطي النيوبنتان (5) .



(5)



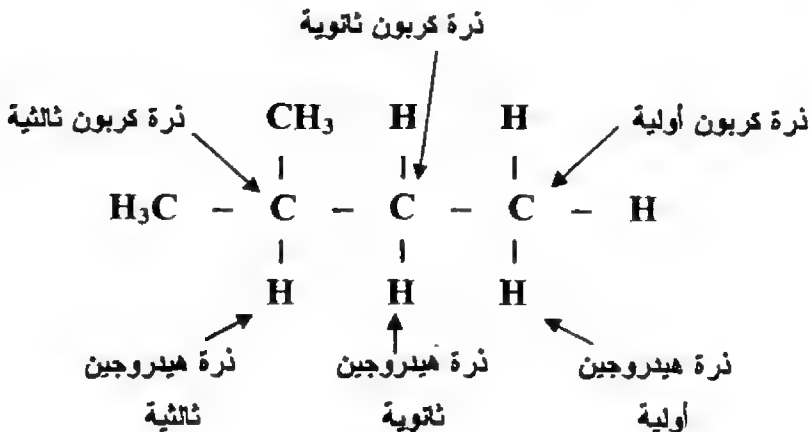
(4)



(3)

لجميع هذه المركبات الصيغة الجزيئية (C_5H_{12}) وهي مركبات حقيقية ويمكن عزلها من البترول وتختلف هذه الأشباه في درجات انصهارها وغلبيتها وكذلك في خواصها الفيزيائية الأخرى . وعند فحص هذه المركبات نجد أن ذرات الكربون فيها غير متكافئة من حيث الموقع وكذلك ذرات الهيدروجين المرتبطة بها .

وتعرف ذرة الكربون التي تحمل ثلاث ذرات هيدروجين وذرة كربون أولية (1°) (Primary) (أ) أما ذرة الكربون الثانوية (2°) (Secondary) ترتبط بذرتي كربون ترتي هيدروجين . وهكذا فإن ذرة الكربون الثالثية (3°) (Tertiary) مرتبطة بثلاث ذرات كربون وذرة هيدروجين واحدة . أما بالنسبة لذرات الهيدروجين : فالتى تكون مرتبطة بذرة كربون أولية ، تسمى بذرة هيدروجين أولية (1°) والمرتبطة بذرة كربون ثانوية تسمى بذرة هيدروجين ثانوية (2°) وهكذا بالنسبة لذرة الهيدروجين الثالثية (3°) . وعليه فإن المركب أيزوبنتان (4) يحتوي على ثلاث ذرات كربون أولية وذرة كربون ثانوية وذرة كربون ثالثية . وفيما يلي مثال على أنواع ذرات الكربون والهيدروجين .

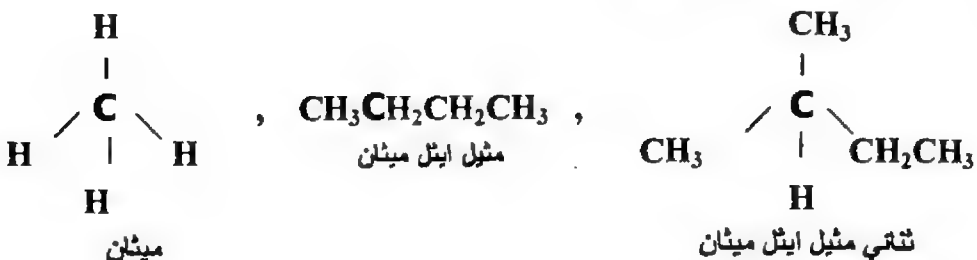


وبنفس الطريقة يمكن تصنيف ذرات الكربون والهيدروجين في بقية المركبات العضوية . أما المركب نيوبنتان (5) فإنه يحتوي علي أربعة ذرات كربون أولية مرتبطة بذرة كربون رباعية (Quaternary) (4°) . وبتعبيراً آخر ذرة كربون مرتبطة بأربع ذرات كربون أخرى . وسوف نجد عند دراستنا لصفات المركبات العضوية وفاعلية المجاميع الفعالة المرتبطة بها اختلافاً في سلوك هذه الأنواع المختلفة من ذرات الكربون والهيدروجين .

تسمية الألكانات : -

تسمية المركبات العضوية تكون علي الطريقة الرسمية (قواعد النظام العالمي) الموضوعية من قبل الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) وهي طريقة نظامية معتمدة علي أسس . بالإضافة الي هذه الطريقة توجد طريقتان أخريان في تسمية الألكانات . وفي جميع هذه الطرق تنتهي أسماء مركبات هذا النصف من المركبات العضوية بالمقطع أن (ane) . إن الطريقة العادية التي سبق أن ذكر تحت الأيزومرات تعتمد في التمييز بين الأشباه الجزيئية لألكان معين علي استعمال مقاطع أو حروف خاصة تسبق الاسم . فيسبق اسم الألكان غير المتفرع لفظة n- من (normal) أو iso - كما في الأيزوبيوتان أو neo كما في نيوبنتان . وتصبح هذه الطريقة صعبة التطبيق عندما يزداد عدد الأشباه الجزيئية مع ازدياد عدد ذرات الكربون في الألكان .

الطريقة الثانية في التسمية علي اعتبار الألكانات مشتقة من الميثان . ويسمي الألكان عندئذ بتسمية مجاميع الألكيل التي حلت محل ذرة هيدروجين أو أكثر في الميثان مشفوعة بلفظة ميثان كما يلي :



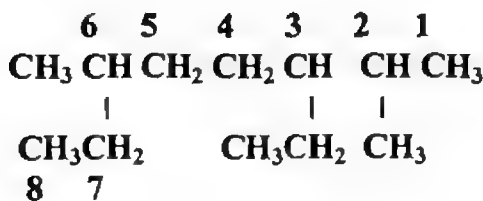
بعض أسماء مركبات الألكان غير المتفرعة :-

الصيغة التركيبية	الصيغة الجزيئية	الاسم
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	CH_4	ميثان
CH_3CH_3	C_2H_6	إيثان
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_3H_8	بروبان
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_4H_{10}	بيوتان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	C_5H_{12}	بنزين
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	C_6H_{14}	هكسان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	C_7H_{16}	هبتان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	C_8H_{18}	أوكتان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	C_9H_{20}	نونان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	دكان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	أوندكسان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	دودكان

فكرة الكربون باللون الداكن تعتبر نواة المركب : ذرة كربون الميثان . وهذه الطريقة تفشل كلما ازداد عدد ذرات الكربون في مجاميع الألكيل . ولترجع الي الطريقة النظامية في تسمية الألكانات .

ويمكن اتباع القواعد التالية في التسمية :-

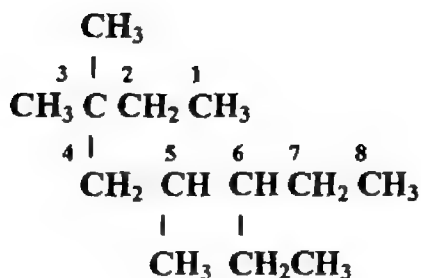
- 1- نختار أطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون ويعطي اسم الألكان المقابل .
- 2- نرقم هذه السلسلة من الطرف الذي يعطي المجاميع المعوضة أو الفروع أصغر الأرقام .



3- تعطي المجاميع المعوضة أسمائها وتعين مواقعها بأرقام ذرات الكربون التي تحملها علي السلسلة .

4- يستعمل المقطع ثنائي (داي - di) أو ثلاثي (تراي - tri) أو رباعي (تترا - tetra) - قبل اسم المجموعة المعوضة إذا تكرر وجودها مرتين أو ثلاث أو أربع مرات الخ .

مثال :



الحل : -

1- ان أطول سلسلة كربون مستمرة في المركب هي ثمانية ، ولذلك يجب أن تعطي الاسم أوكتان (Octane) .

2- لقد تم ترقيم السلسلة من الطرف الذي يعطي المجاميع المتفرعة أصغر الأرقام.

3- يعين الآن نوع المجاميع وعدد تكرارها . إن مجموعة المثل مكررة ثلاث مرات ومجموعة الأثيل مرة واحدة . لذا يصبح اسم المركب .

2 ، 3 ، 5 - ثلاثي مثيل - 6 - اثيل - أوكتان

ان هذه الأرقام تصف	عدد تكرار	عدد الكربون	اسم العائلة
نصف لنا مواقع المجاميع	المجموعة	في أطول سلسلة	

وسوف نجد بعض الأمثلة في نهاية الفصل تتعلق بتسمية المركبات .

السلسلة المتناظرة :-

عند النظر الي صيغ عدد متتال من الألكانات نلاحظ أن صيغة الواحد منها تختلف عما يليه أو يسبقه بمجموعة (CH_2) كما هو واضح في سلسلة الألكانات التالية $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_4\text{H}_{10} \dots$ الخ

وتسمى المركبات التي تختلف الواحد عما يليه أو يسبقه بـ (CH_2) بالسلسلة المتناظرة وأي مركب من مركباته يدعي متشاكل . ويمكن تمثيل الألكانات بالقانون العام $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ حيث n عدد صحيح . وفيما يلي مثال يوضح هذا :

البنتان : حيث يحتوي علي خمسة ذرات كربون ، ولذلك فصيغته الجزيئية الخاص به



الخواص الفيزيائية :-

الألكانات من ($\text{C}_1 - \text{C}_4$) غازات في الظروف العادية ومن ($\text{C}_5 - \text{C}_{17}$) سوائل ومن C_{18} فما فوق مواد صلبة . ويظهر أن الزيادة في نسبة الكربون يرافقها تغير مناسب في الغليان والانصهار والكثافة واللزوجة كما يلي :

تتألف جزيئات الألكانات كما سبق ذكره من الكربون والهيدروجين ، لذلك فإنها لا تحتوي علي روابط قطبية وبالتالي فإن هذه الجزيئات لا تكون قطبية . إن القوة الوحيدة التي تربط جزيئات الألكانات هي قوتي فاندرفال الضعيفة . والألكانات لا تنوب في الماء ولكنها تنوب في الأثير . ويرجع سبب ذلك الي ان الألكانات مركبات لا قطبية ولذلك لا تنوب في المذيبات اللاقطبية مثل الأثير والبنزين أو المذيبات الضعيفة القطبية مثل الكلوروفورم .

درجات غليان بعض الألكانات :-

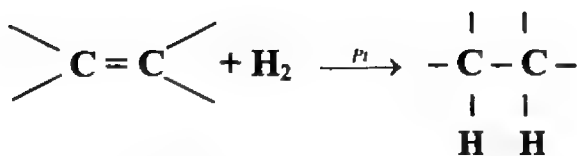
الألكان	عدد ذرات الكربون	درجة الغليان
ميثان	1	161.7 -
ايثان	2	88.6 -
بروبان	3	42.0 -
بيوتان	4	0.5 -
بنتان	5	36.1 -
هكسان	6	68. -
هبتان	7	98.4
أوكتان	8	125.7
نونان	9	150.8
دركان	10	174. -
أوندكان	11	195. -
دودكان	12	216. -
تراي دكان	13	235.4 -

تحضير الألكانات :-

ان الوقود المستعمل للسيارات (يعرف بالبنزين) هو خليط من عدة ألكانات . ولتقارب درجات غليان هذه المركبات فإن الحصول علي مركب ألكان معين بصورة نقية من هذا الخليط يكون صعباً . لذلك وللحصول علي مركبات نقية يجب الاعتماد علي طرق التحضير التي قد تعطي المركب نقياً أو مصحوباً بنسب ضئيلة من مركبات أخرى يمكن عزلها بسهولة . وتوجد عدة طرق لتحضير الألكانات :

أ- هدرجة الألكينات :-

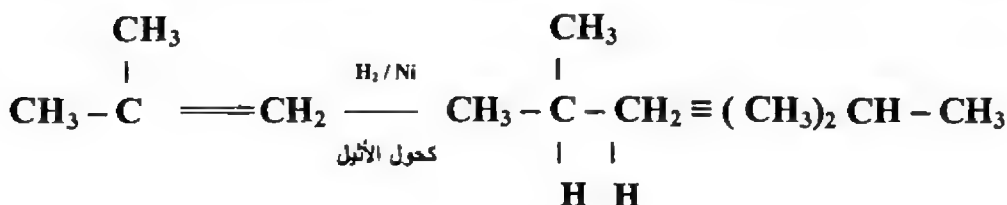
تتفاعل الألكينات مع الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل فلز النيكل أو البلاتين منتجة الألكانات .



الكين

الكلن

وتجري هذه التفاعلات غالباً بإذابة الألكين أولاً في مذيب مثل الكحول ثم إضافة العامل المساعد وإمرار تيار من الهيدروجين في هذا الخليط في جهاز محكم وتحت ضغط .

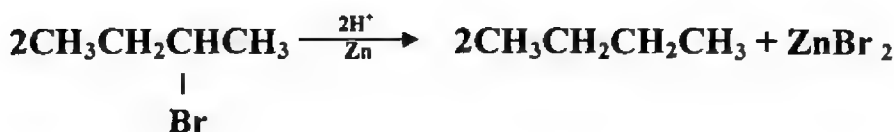
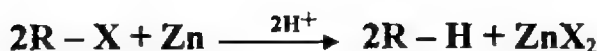


ب- اختزال هاليدات الألكيل :-

يمكن إجراء هذا التفاعل بعدة طرق :

1- الاختزال بواسطة الزنك وحامض معدني :

ان معظم هاليدات الألكيل تتفاعل مع الزنك في محلول حامضي منتجة الألكان المقابل حيث يحل الهيدروجين المتحرر من قبل الحامض في الزنك محل الهالوجين في هاليد الألكيل .



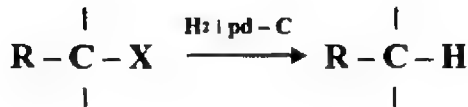
2- الاختزال بواسطة هيدرات الفلزات :-

تختزل هاليدات الألكيل الأولية والثانوية بسهولة إلى الألكانات بواسطة هيدريد الليثيوم الألومنيوم (LiAlH_4) . أما بوروهيدريد الصوديوم (NaBH_4) فإنه يختزل

الهاليدات الثانوية والثالثية ولا يختزل الهاليدات الأولية . أما ثلاثي فنييل القصدير $(SnPh_3)$ فإنه يختزل أنواع الهاليدات الثلاثة .

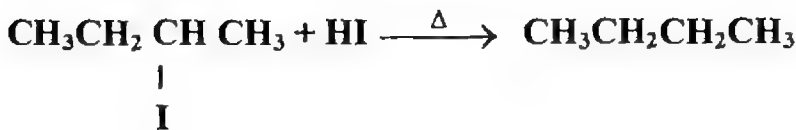
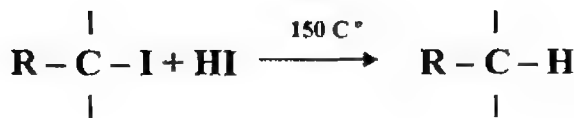
3- هدرجة هاليدات الألكيل :

تهدرج هاليدات الألكيل بوجود عامل مساعد . ومن أهمها ، فلز البالديوم علي الفحم أورييني - نيكل $(Rany - Nickel)$.



4- الاختزال بواسطة البود - حامض الهيدروكلوريك :

يمكن اختزال يوديات الألكيل وذلك بتسخينها مع حامض الهيدروكلوريك في درجة $150^\circ C$.



ج - استعمال كواشف جرينيارد $(Grignard)$:

تتفاعل هاليدات الألكيل في الأيثر الجاف مع فلز المغنسيوم مكونة كاشف جرينيارد $(RMgX)$

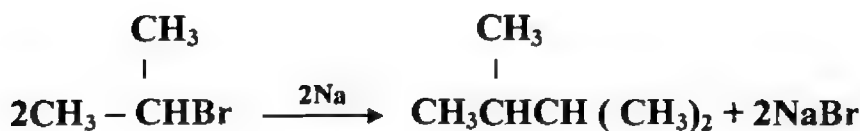
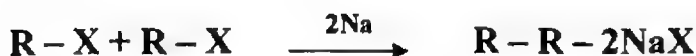


عند معاملة هذا الكاشف مع الماء أو محلول حامض مخفف فإنه يتحلل الي الألكان المقابل .



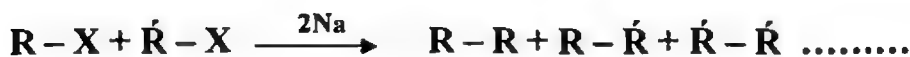
د- تفاعل فورتز (wurtz)

تتفاعل هاليدات الألكيل (وتفضل البروميدات أو اليوديدات) مع فلز الصوديوم في الأيثر منتجة ألكانات يصبح فيها عدد الكربون ضعف عددها في هاليد الألكيل المتفاعل .



أي أن الألكان الناتج سوف يحتوي دائماً علي عدد زوجي من الكربون وان الجزيئة تكون متناظرة .

ومن الممكن إجراء التفاعل بين هاليدي الكيل مختلفين وفي هذه الحالة يكون الناتج خليطاً معقداً من الألكانات إضافة الي مواد جانبية أخرى .



لذلك لا يفضل استعمال خليط من الهاليدات لهذا الغرض .

وقد أفتרכת لتفاعل فورتز الميكانيكيتين التاليين :-

1- أبونية :



2- الجزر الحر :

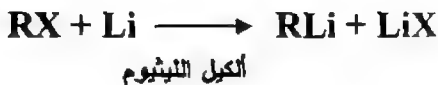


هـ - طريقة كوري - هاوس (Cory-House) :-

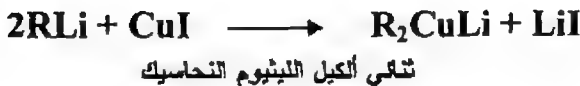
ان هذه الطريقة بمعادلتها العامة مشابهة لتفاعل فورترز الا أنها أعم اذ يمكن بهذه الطريقة تفاعل هاليدين الكيل مختلفين .



ويتم هذا الازدواج بتحويل أحد هاليدي الألكيل الي ملح الليثيوم النحاسي (R_2CuLi) بخطوتين : أولاً مفاعلة هاليد الألكيل مع فلز الليثيوم في الأثير (قارن هذه التفاعل مع تفاعل جرينيارد)



ومن ثم يعامل الليثيوم الناتج مع يوديد النحاسوز (CuI) ليتحول الي



وعند معالجة هذا الكاشف مع هاليد الكيل آخر ($\text{R}^{\bullet} \text{X}$) فإن ازدواج مجموعتي الألكيلي تأخذ طريقها في تكوين الألكان :



ومثال علي هذا التفاعل :



لهذه الطريقة تطبيقات عديدة أخرى في مجال تحضير المركبات العضوية ، وخاصة تلك التي تتطلب تكوين رابطة - كربون .

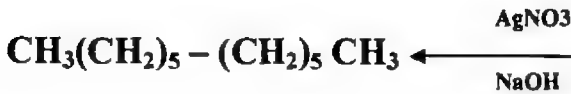
و- طريقة كولب (التحلل الكهربائي) :

ان التحلل الكهربائي لمحلول مركز لملاح الصوديوم أو البوتاسيوم لحامض كاربوكسيلي أو لخليط من حامضي كاربوكسيلي - ينتج ألكان .



ز- ازدواج بورانات الألكيل (Alkyl boranes) :-

يمكن استعمال هذه الطريقة المفيدة لتحضير ألكانات ذات سلسلة كربون طويلة . وتعتمد هذه الطريقة علي إضافة ثنائي البوران الي الرابطة المزدوجة في الأليفينات . ثم معالجة ناتج الإضافة مع محلول نترات الفضة وهيدروكسيد الصوديوم في درجة حرارة الغرفة كما في المثال التالي :-

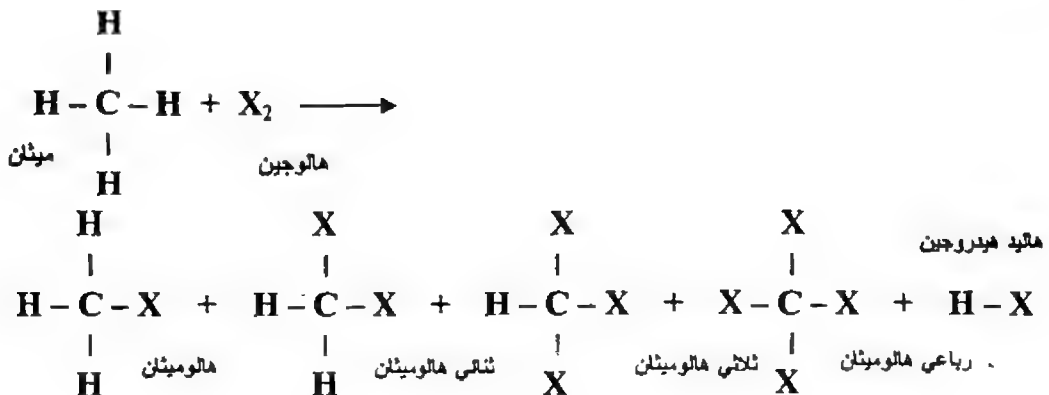


الخواص الكيميائية للألكانات :

ان عدم قطبية روابط الكربون - الكربون وروابط الكربون - الهيدروجين وطاقتها العالية وعدم وجود إلكترونات غير مشتركة في جزيئاتها جعل الألكانات مركبات خاملة تجاه الكثير من الكواشف في درجة حرارة الغرفة . فهي لا تتأثر بالقواعد القوية مثل KOH ولا بالحوامض القوية مثل حامض الكبريتيك ولا بالعوامل المؤكسدة مثل البرمنجنات ولا بالعوامل المختزلة مثل هيدريد الليثيوم الألمنيوم (LiAlH_4) . لذلك سميت بارافينات دلالة علي خمولها الكيميائي . ولكن استقرارها وخمولها الكيميائي جعلاً منها مذيبات جيدة وخلق لها استعمالات واسعة في الصناعة .

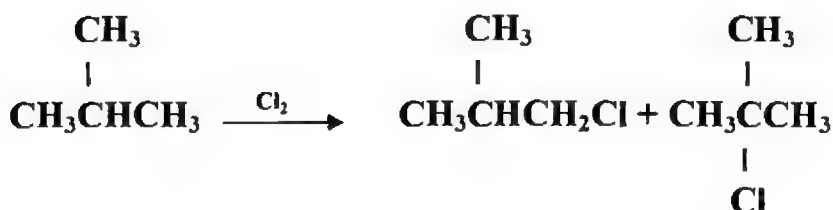
أ- تفاعلات الألكانات مع الهالوجينات (الهلجنة) :

تتفاعل الألكانات مع الكلور أو البروم (الهالوجينات بصورة عامة) عند مزجها في درجات حرارة عالية أو بوجود الضوء أو عامل مساعد . وتعتمد نسبة الهلجنة علي كمية الهالوجين المستعمل . مثلاً عند كلورة الميثان فإن احتمال استبدال جميع ذرات هيدروجين الميثان بذرات الكلور يعتمد علي نسبة الكلور . ويمكن الحصول علي جميع مشتقات الميثان الكلورة حسب كمية الكلور الداخلية في إنشاء التفاعل .



ويسمى التفاعل من هذا النوع - حيث تحل مجموعة أو ذرة محل مجموعة أو ذرة أخرى بتفاعل الاستبدال (Substitution reaction) . أما في الألكانات الأعلى فإن ناتج التفاعل مع وزن مكافئ واحد من الكلور (أو أي هالوجين آخر) يكون ناتج التفاعل مع وزن وكافئ واحد من الكلور (أو أي هالوجين آخر) يكون خليطاً من جميع الأشباه الجزيئية (أيزومرات) أحادية الهالوجين المحتملة ، إلا أن نسب هذه الأيزومرات لا تكون متساوية ، وذلك بسبب اختلاف سرعة تفاعل الهيدروجين الأولي عن الثانوي والثالثي . وتتبع الفعالية الترتيب التالي :-

هيدروجين ثالثي (3°) < هيدروجين (2°) < هيدروجين (1°)
ف عند كلورة الأيزوبيوتان مثلاً في درجة 300 °م نحصل على خليط من الأيزومرين أحادي الكلور هما :



وبما أن الأيزوبيوتان يحتوي على ذرة هيدروجين ثالثية واحدة وتسعة ذرات هيدروجين أولية . فإذا حسبنا نسبة نواتج الاستبدال على أساس تكافؤ ذرات الهيدروجين في سرعة الاستبدال فإن الحسابات الاحصائية تظهر أن نسبة تكون (ب) الي (أ) هو (90) الي (10) ولكن النموذج الفعلي لهذا التفاعل هو 67 % من الأيزومر (ب) و 33 % من الأيزومر (أ) . وتظهر هذه النتيجة أن سرعة استبدال ذرة الهيدروجين الثالثية النسبية هي 4.5 مرة أسرع من استبدال ذرة الهيدروجين الأولية أي نسبة 4.5 : 1 ويمكننا أن نبين أن السرعة النسبية لذرات الهيدروجين الأولية : الثانوية : الثالثية هي 1 : 3.8 : 4.5 .

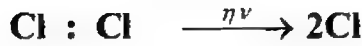
ب- ميكانيكية تفاعل الهلجنة (كلورة الميثان كنموذج) :-

يمكن الحصول علي عدة ملاحظات مهمة من تفاعل الميثان مع الكلور :-

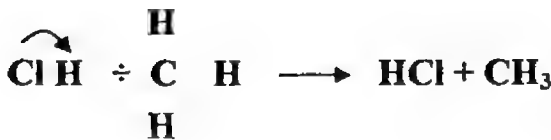
- 1- ان التفاعل يثار بواسطة الحرارة العالية أو الضوء . ان الميثان لا يتفاعل مع الكلور في درجات حرارة الغرفة (25 °) م في الظلام ولكنه يتفاعل بمجرد تعرض الخليط الي ضوء الأشعة فوق البنفسجية أو اذا سخن الخليط في الظلام الي درجات حرارة أعلى من (200 °) م .
- 2- يحدث التفاعل بكفاءة عالية بتأثير الضوء إذ أن عدداً قليلاً من فوتونات الضوء يؤدي الي تكوين عدد كبير نسبياً من المركبات الكلورة .

وتتفق الميكانيكية التالية مع هذه الملاحظات : -

- 1- تتضمن الخطوة الأولى تجزأ جزيئة الكلور بواسطة الضوء أو الحرارة الي نرتين متكافئتين (جذري كلور حر) (انشطار متجانس)
(الخطوة الأولى)



- 2- جذر الكلور الحر الناتج يكون فعالاً جداً حيث يقوم بمهاجمة جزيئة الميثان مستخلصاً ذرة هيدروجين ومولداً جذر مثيل حر .
(الخطوة الثانية)



- 3- ان جذر المثل الحر يهاجم جزيئة كلور حيث يتكون كلوريد المثل وجذر الكلور الحر الذي يستطيع إعادة الدورة .
(الخطوة الثالثة)



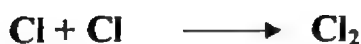
وتظهر من الخطوة الثالثة تكوين جذر الكلور مرة ثانية . وإن هذا الجذر يهاجم جزيئة ميثان أخرى (أي تكرار للخطوة الثانية) وهكذا نجد أن الخطوتين الثانية والثالثة تتكرر لحين إتمام تفاعل جميع جزيئات الميثان .

4- وفي الخطوات الأخيرة من التفاعل أو عند رفع مصدر الضوء أو نفاذ أحد المركبين المتفاعلين (الميثان أو الكلور) يتوقف التفاعل باتحاد الجذور الحرة المتخلفة كما يلي :

(الخطوة الرابعة)



(إيقاف التفاعل)



الأسئلة

1- ارسم جميع الصيغ التركيبية للأشياء الجزيئية لكل من الصيغ الجزيئية التالية :



2- ارسم وضعيات أو مساقط نيومان الناتجة عن الدوران (المنفرجة والمتطابقة)

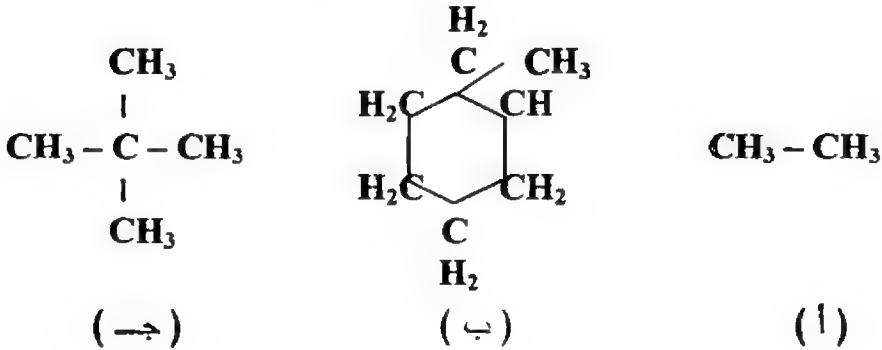
الأصرة الكربون 2 - الكربون 3 في أ - البنتان ، ب- 3.2 - ثنائي مثيل بيوتان .

3- أذكر اسم كل من مجاميع الألكيل التالية :



4- أشر كل من ذرات الكربون في الجزيئات التالية بـ (1°) إذا كانت أولية وبـ

(2°) إذا كانت ثانوية وبـ (3°) إذا كانت ثالثة الخ .



5- ارسم الصيغ التركيبية لكل من المركبات التالية :

أ - 2.2 ، 4.4 - رباعي مثيل بنتان .

ب - 5.3 - ثنائي إيثيل هبتان .

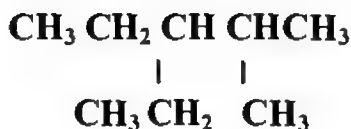
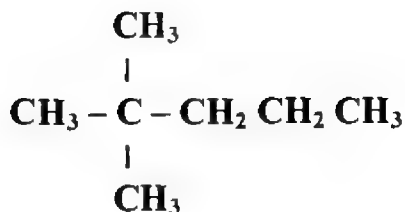
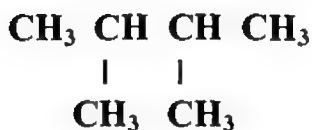
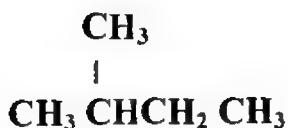
ج - 6.4 - ثنائي بروبيل نونان .

6- ارسم العلاقة البيانية بين درجة غليان المركبات في الجدول وعدد ذرات الكربون في الجزيئة .

7- حضر المركبات التالية من $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

أ - البروبان ب- الهكسان

8- أذكر الأسماء النظامية للمركبات التالية :



الباب الثالث

الهيدروكربونات غير المشبعة

[الألكينات]

الباب الثالث

" الهيدروكربونات غير المشبعة "

(الألكينات ALKENES)

الألكينات هي هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي علي رابطة كربون - كربون مزدوجة ($C = C$) واحدة علي الأقل . وتختلف صيغتها العامة (C_nH_{2n}) بذرتي هيدروجين عن صيغة الألكانات .

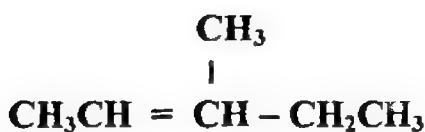
التسمية :-

تسمى الألكينات في نظام (IUPAC) حسب القواعد التالية :

1- نختار أطول سلسلة من ذرات الكربون تحتوي علي الرابطة المزدوجة وتعطي اسم الأكان المقابل .

2- يستبدل المقطع (ان) (ane) من اسم الألكان المقابل بالمقطع (ين) (ene) . وترقم السلسلة من الطرف الذي يعطي ذرتي كربون الرابطة المزدوجة . أقل الأرقام : يعين موقع الرابطة المزدوجة بأصغر رقمي ذرتي الكربون ويوضع الرقم قبل الاسم الغالب أو بعده .

3- تعطي الفروع أو المجاميع المعوضة أسمائها وتعين مواقعها علي السلسلة بأرقام ذرات الكربون التي تحملها مثال ذلك

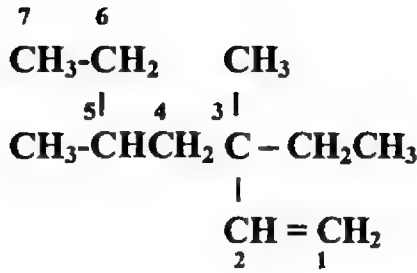


3- فيل - 2 - بنتين



1- بيوتين (بيوتين - 1)

مثال :-



3 , 5 - شتاني مثيل - 3 - اثيل - 1 - هبتين

ملاحظة :

لسهولة التوصيل أو التشخيص أطول سلسلة كربون والتعرف علي المجاميع المتفرعة اقترح أن ترقم السلسلة أولاً ومن ثم توضح المجاميع المتفرعة في دوائر - كما مبين في المثال أعلاه - أن هذه الطريقة تساعد الطالب في التوصل إلي تسمية اسم المركب بسهولة .

الخواص الفيزيائية للألكينات :

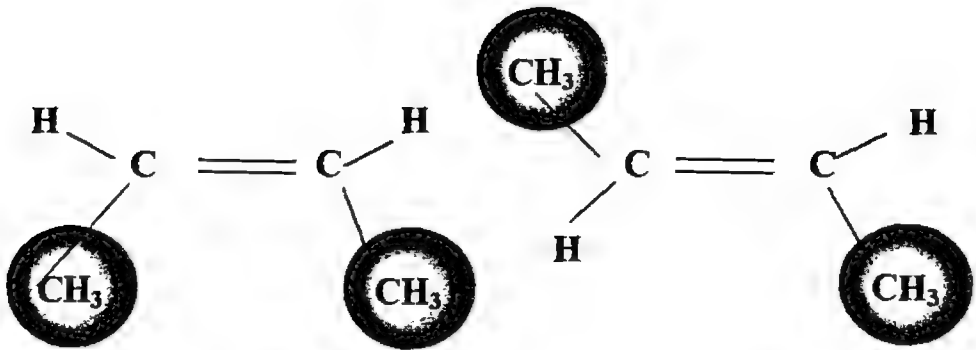
في الجدول التالي بعض الخواص الفيزيائية للألكينات . والألكينات التي تحتوي علي أقل من خمس ذرات كربون تكون غازات ، أما التي تحتوي علي أكثر من خمس ذرات كربون فهي سوائل طيارة ، والألكينات مركبات لا قطبية ولا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات اللاقطبية .

الصفات الفيزيائية لبعض من مركبات الألكينات :-

الاسم	التركيب البنائي	درجة الغليان	الكثافة
اثلين	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	103.7 -	0.5193
بروبلين	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	47.4 -	0.5951
1- بيوتين	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	6.3 -	0.6213
سس 2- بيوتين	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	3.7	0.6042
ترانس 2- بيوتين	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	0.9	0.6042
2- مثيل بروبين	$(\text{CH}_3)_2 - \text{C} = \text{CH}_2$	6.9 -	0.5942
1- بنتين	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	30	0.6405
سس 2- بنتين	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \text{CH}_3 \end{array}$	36.9	0.6556
ترانس 2 بنتين	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} = \text{C} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	36.4	0.6482
2 مثيل 2 بيوتين	$(\text{CH}_3)_2 \text{C} = \text{CHCH}_3$	38.4	0.6623

الأيزومرات الهندسية :

يوجد كثير من المركبات العضوية التي تحتوي علي رابطة مزدوجة في ترتيبين فراغيين (هندسيين) يختلفان في خواصهما الفيزيائية ومعظم خواصهما الكيميائية نتيجة امتاع الدوران حول الرابطة المزدوجة كما في 2- بيوتين :



سس (Cis)

ترانس (trans)

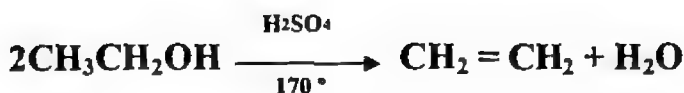
ان للأيزومرين نفس التركيب الجزيئي ولكنهما يختلفان في الترتيب الفراغي للذرات ويطلق عليهما بالأيزومرات الفراغية والأيزومرات الفراغية نوعان : الأيزومرات الهندسية والأيزومرات الضوئية . وتنتمي أيزومرات الألكين المختلفة في الشكل الي النوع الأول . وتتميز الأيزومرات الهندسية بوجود ترتيبين مختلفين لنفس التركيب ناتجين عن وجود مجموعتين متشابهتين (من نفس النوع) علي ذرتي كربون الرابطة المزدوجة ($ac = ca$) ويطلق علي الأيزومر الذي يكون فيه المجموعتان علي نفس الجانب من الرابطة المزدوجة بـ " الأيزومر سس (Cis) " . أما الأيزومر الآخر فيسمى بـ " ترانس (Trans) " (أي المجموعتان تكونان علي الجانبين المقابلتين للرابطة المزدوجة) .

تحضير الألكينات :-

تعتمد تفاعلات الحذف في تحضير الألكينات ، ومنها الطرق المهمة المستعملة بصورة واسعة في الصناعة .

أ- حذف جزيئة ماء من الكحولات :-

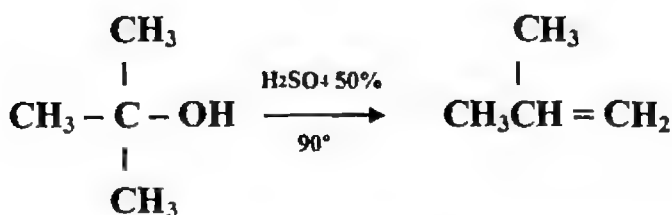
يمكن تحضير الألكينات عن طريق حذف جزيئة ماء من الكحولات . ويتطلب التفاعل وجود حامض الكبريتيك المركز والتسخين الي درجات حرارة عالية . ويعمل حامض الكبريتيك هنا كعامل مساعد في حذف جزيئة الماء من الكحول .



تعتمد سرعة التفاعل ونسبة تركيز الحامض المستعمل في التفاعل ودرجات حرارة التفاعل على نوع الكحول . فالكحولات الأولية (أي أن مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة بكربون أولي) تحتاج إلى حامض مركز ودرجات حرارة عالية (160 ° - 170 °) . أما حذف جزيئة الماء من كحول ثانوي أو ثالثي فيمكن أن يتم باستعمال حامض الكبريتيك المخفف ودرجات حرارة أقل لا تستعمل محاليل حامضية مركزة لأن الحامض المركز قد يؤدي إلى بلمرة الألكيل الناتج مثلاً ، من كحول ثالثي) .

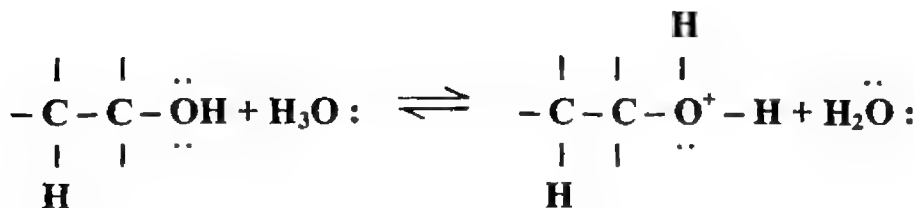
تتناقص سرعة حذف الماء من أصناف الكحولات الثلاثة حسب الترتيب التالي :-

الكحول الثالثي (3°) < الكحول الثانوي (2°) < الكحول الأولي (1°)

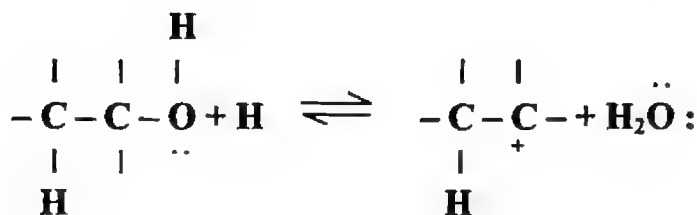


ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل بالخطوات التالية :

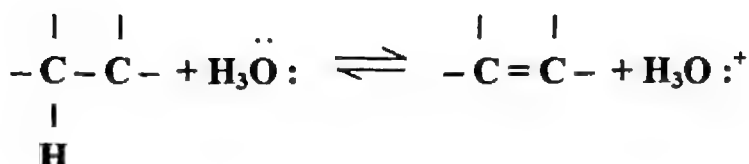
أولاً : يضاف البروتون المجهز من الحامض إلى الكثرونات غير المشتركة لأكسجين مجموعة الهيدروكسيل للكحول مكوناً أيون " الأوكسينيوم " (Oxonium) كـناتج وسطي .



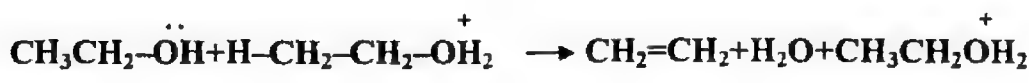
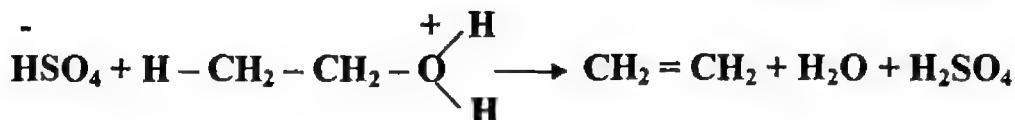
ثانياً : تتفصل جزيئة ماء من أيون الأوكسونيوم ليعطي ناتجاً وسطياً آخر هو " أيون الكربونيوم " . وتعتبر هذه خطوة - بطيئة - في سير التفاعل لذلك يطلق عليها " بالخطوة المحددة لسرعة التفاعل " .



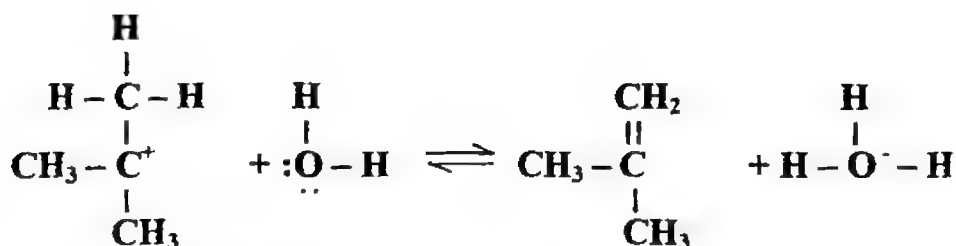
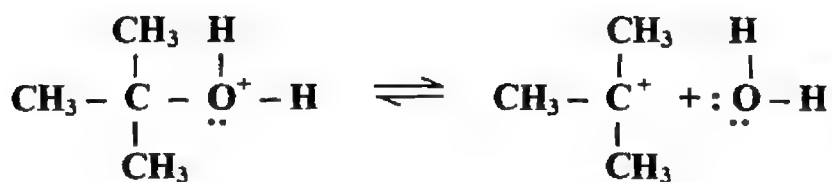
ثالثاً : لفظ بروتون من ذرة كربون مجاورة لذرة الكربون المشحونة وإزاحة زوج الالكترونات نحوها مع تكوين رابطة (π) كما يشير السهم . ويساعد علي لفظ البروتون الجزء السالب من الحامض (HSO_4) مكوناً الألكين . وتسمى هذه الخطوة " بخطوة تكوين الناتج " .



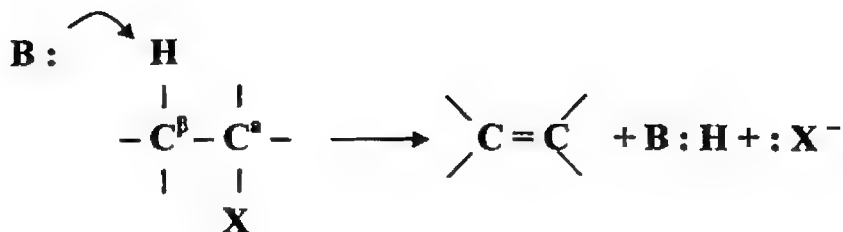
والخطوتان الثانية والثالثة تحدثان بصورة توافقية في حالة الكحولات الأولية : أي دون تكوين أيون كربونيوم .



ان جميع خطوات التفاعل هذه عكسية وتتكرر حتي يتم تحول آخر جزيئة كحول .
 ويمز لتفاعل الحذف بـ (E) . والتفاعلات هذه يمكن أن تكون من مرتبة أولي - أي
 أن الخطوة المحددة للتفاعل تعتمد علي تركيز الكحول فقط (E₁) . وتتضمن تكوين
 أيون الكربونيوم بسهولة ويتوقع ذلك في الكحولات الثانوية والثالثية :-

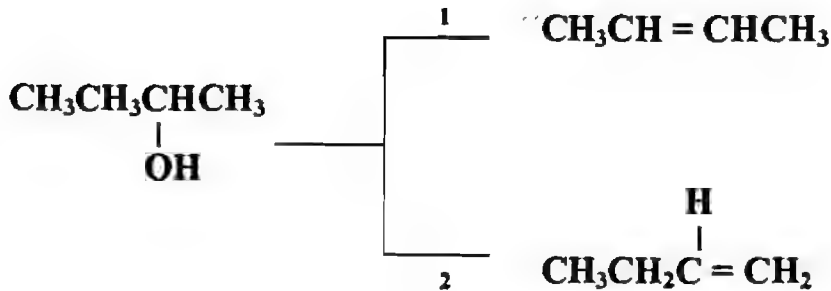


او ان تكون من المرتبة الثانية - حيث تشترك المادة المتفاعلة والكاشف في
 الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (E₂) . (التفاعل يعامد علي كلتا الجزيئيتين) أي أن
 انتزاع البروتون من قبل الكاشف الباحث عن النواة ومغادرة المجموعة المغادرة
 (الماء) تحدثان بصورة توافقية :-



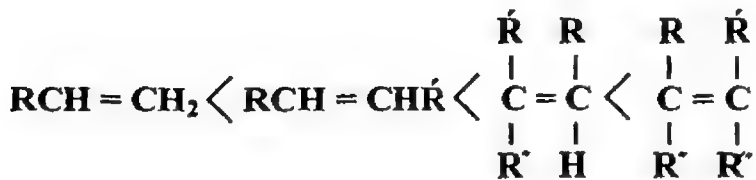
إذا تكون أكثر من ألكين واحد في تفاعل الحذف فيمكننا التنبؤ بالنتائج الرئيسي حسب
 قاعدة ستريف التي تنص علي أن " الألكين الأكثر تفرعاً أسهل وأسرع تكوناً بسبب

الاستقرار النسبي الأكبر " . لذلك فإن الأوليفينات الأكثر تفرعاً تكون النواتج الرئيسية لعملية حذف الماء من الكحولات . ففي حذف الماء من 2 - بيوتانول مثلاً يتكون 1 - بيوتين و 2 - بيوتين .

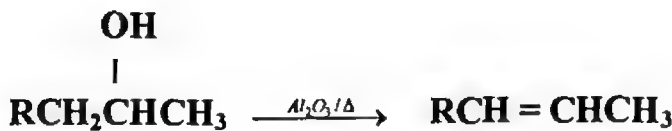


وفي هذا المثال يمكن حذف ذرة هيدروجين أولية من الكربون - 1 لتكوين 1 - بيوتين هو الأوليفين الأكثر تفرعاً فيجب أن يكون ناتج الحذف الرئيسي . وعلى هذا الأساس يمكن ترتيب الألكينات حسب استقرارها كما يلي :

الألكينات رباعية < ثلاثية < ثنائية < أحادية .

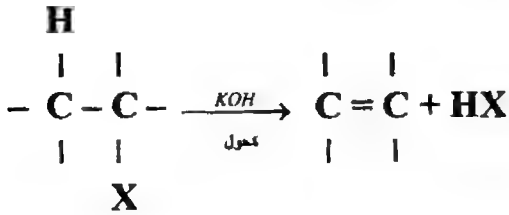


هناك طرق أخرى في حذف جزيئة الماء من الكحولات تعتمد على إمرار الكحول على سطح ساخن من الألومينا (Al_2O_3) .



ب- نزع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل :

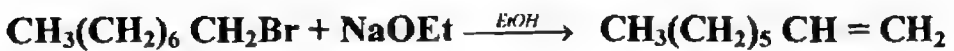
يؤدي تفاعل هاليدات الألكيل مع القواعد القوية المذابة في الكحول الايثيلي إلى (نزع) هاليد الهيدروجين (HX) وتكوين الألكين .



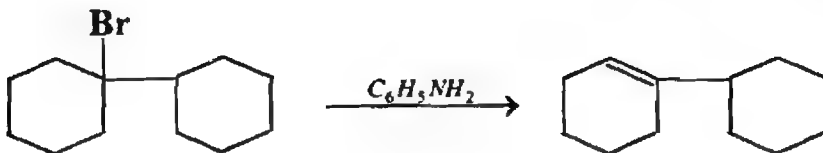
ان إذابة القاعدة في الكحول ينتج قواعد أخرى تسمى بالالكوكسيد (Alkoxide) :



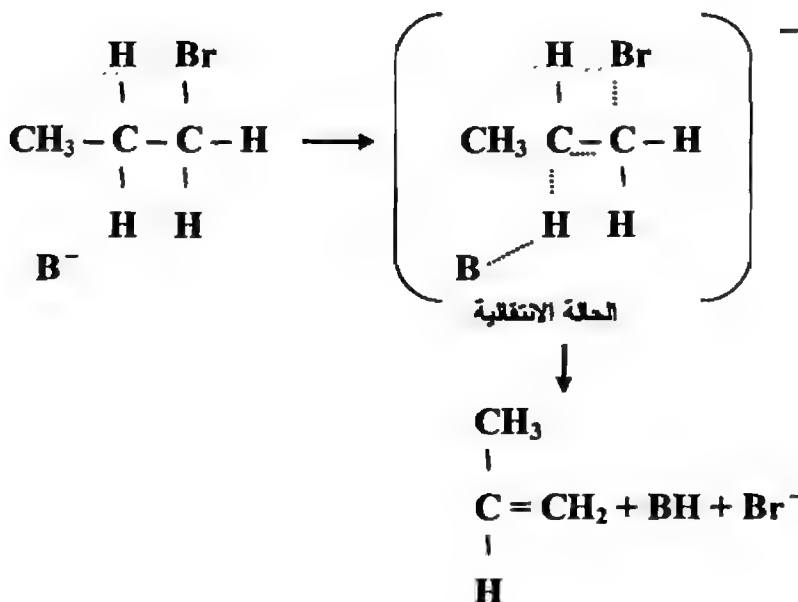
لذلك يمكن استعمال الألكوكسيدات مباشرة في مثل هذه التفاعلات .



وفي بعض الحالات والإقلال من التفاعلات الجانبية التي قد تحدث باستعمال قاعدة قوية يفضل استعمال قواعد ضعيفة . وقد استخدمت الأمينات (Amine) أيضاً كقواعد لانتزاع هاليد الهيدروجين . ان استعمال الأمينات (قواعد ضعيفة) تقلل من التفاعلات الجانبية المنافسة :

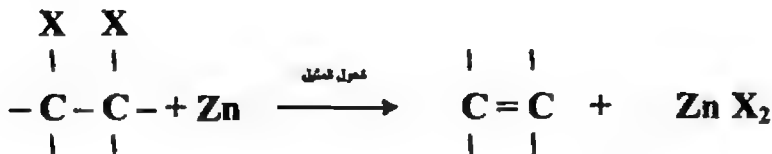
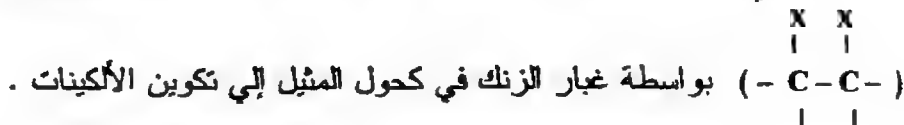


وتتتمي ميكانيكية تفاعل إزالة هاليد الهيدروجين من الهاليدات إلى النوع (E₂) حيث تتضمن خطوة التفاعل البطيئة اشتراك جزيئة الهاليد والقاعدة كما في :



حذف جزيئة هالوجين :

يؤدي حذف جزيئة هالوجين من المركبات ثنائية الهالوجين المجاورة

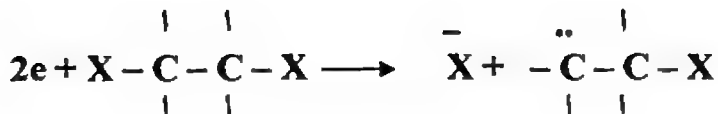


ان الميكانيكية المقترحة تتضمن :

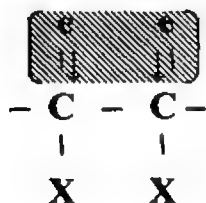
1- فقد إلكترونين من الزنك .



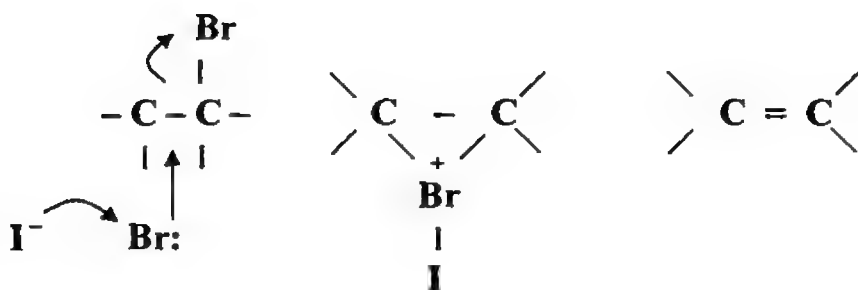
2- ويتبع ذلك تفاعل ثنائي الهاليد مع الإلكترونين :



ويمكن أن يوضح أيضاً بشكل آخر :



وفي بعض الحالات يمكن استعمال يوريد الصوديوم بدلاً من الزنك وهذه الطرق لا تعتبر عملية من ناحية التطبيق لأن مركبات ثنائية الهاليدات هذه لا يمكن الحصول عليها بسهولة . وتعتبر في أكثر الأحيان أن إضافة الهالوجينات إلى الرابطة المزدوجة هي الطريقة الأكثر شيوعاً في الحصول على هذه المركبات .



تفاعلات الألكينات :

إن الكثروني الرابطة π يجعلان الألكينات مركبات فعالة وذلك لسببين :

- 1) الرابطة π يمكن اعتبارها رابطة إضافية - لأنها ليست جزءاً من هيكل الروابط σ القوية التي تربط الجزيئة مع بعضها .

2) ان الكتروني الرابطة π جاهزان لتكوين روابط تساهمية جديدة دون التأثير علي بنية σ - في الجزيئة .

أ - إضافة الكواشف المتناظرة :-

1- هدرجة الألكينات إضافة (H_2) :

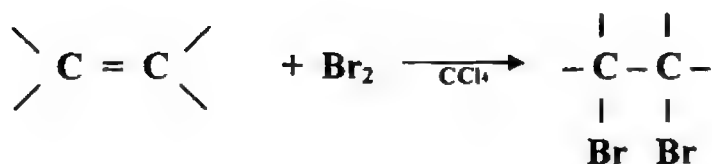
تتحول الألكينات إلى ألكانات عند معاملتها مع غاز الهيدروجين وبوجود عامل مساعد - فلز خامل ، وتسمى هذه التفاعلات " بالهدرجة " . ومن العوامل المساعدة المستعملة نقائق البلاتين ، والبلاديوم وكذلك راني - نيكل (Rany - Nickel) . وإضافة الهيدروجين تكون أسرع إلي الروابط المزدوجة الطرفية حيث تكون في وضع أقل إعاقة . فكلما زادت مجاميع الألكيل المرتبطة بالرابطة المزدوجة صعبت عملية الهدرجة .

في هذه العملية تمدص جزيئات الهيدروجين علي سطح الفلز ويتواجد بشكل ذرات $(H_2 \rightleftharpoons 2H^*)$. والألكين أيضاً يكون علي سطح الفلز أثناء التفاعل . ويعتقد أن الجانب الأقل إعاقة للألكين هو الذي يكون ممدصاً علي الفلز ويعقب هذه العملية الفيزيائية (الانمصاص) وبصورة متزامنة عملية إضافة ذرات الهيدروجين . ويعتقد أن إضافة ذرتي الهيدروجين لا تحدث في آن واحد وإنما تضاف ذرة واحدة في كل مرة . والتفاعل هذا عكسي . وعلي الرغم من ذلك فإن التفاعل " انتقائي فراغي " حيث تكون إضافة ذرات الهيدروجين بشكل واضح في الجزيئات اللاحقية .

2- إضافة الهالوجين (الهلجنة) :

تضاف جزيئات الكلور والبروم بسهولة إلي رابطة الكربون - الكربون المزدوجة وذلك بامرار غاز الكلور مثلاً في الألكين السائل دون الحاجة إلي التسخين . ويجب أن نتذكر هنا أن الألكانات أيضاً تتفاعل مع الهالوجينات بوجود الضوء أو الحرارة . لذلك من الأفضل أن يغلف إناء التفاعل لمنع وصول أشعة الشمس .

ويستعمل تفاعل البروم للكشف عن الألكينات في المختبر حيث يزول لونه الأحمر البني ويعتقد أن ميكانيكية تفاعل الإضافة هذا " قطبي - أيوني " وذلك بسبب سهولة تحفيز التفاعل بالعوامل المساعدة مثل الهاليدات اللاعضوية (مثل كلوريد الألمنيوم) أو السطوح القطبية لإناء التفاعل .



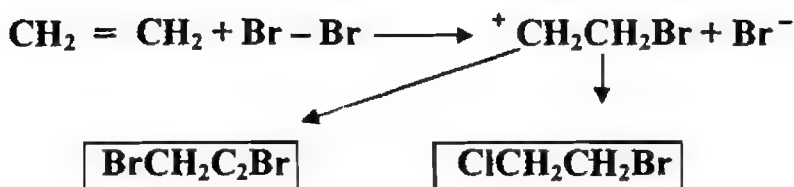
البروم (أحمر - بني)

عديم اللون

والدليل على ذلك هو عند إجراء تفاعل الأتلين مع البروم مثلاً في محلول كلوريد الصوديوم فإن الناتج المتكون ليس فقط ثنائي بروميد الايثان ولكن 1 - برومو 2- كلور وايثان أيضاً .



ونستنتج من هذا أن التفاعل يتم بخطوتين : فالخطوة الأولى تفاعل البروم مع الأتلين لتكوين أيون كربونيوم كنتاج وسطي (لقد وجد أن كلوريد الصوديوم لا يتفاعل مع الأتلين عند غياب البروم) وثم تليها الخطوة الثانية السريعة حيث يتفاعل أيون الكربونيوم الناتج أما مع أيون البروميد أو الكلوريد .

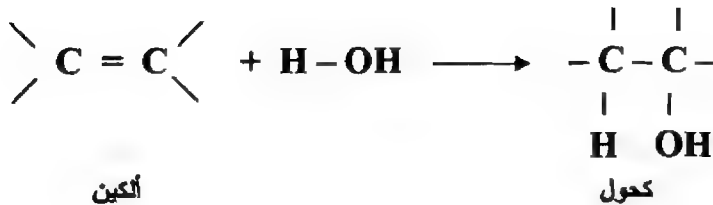
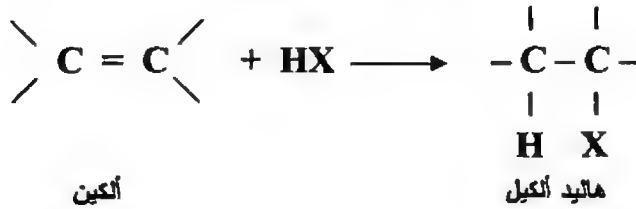


لقد وجد أن إضافة الكلور إلى الألكين تتعجل أيضاً بوجود الضوء . وقد اقترحت لمثيل هذه التفاعلات ميكانيكية الجذر - الحر :



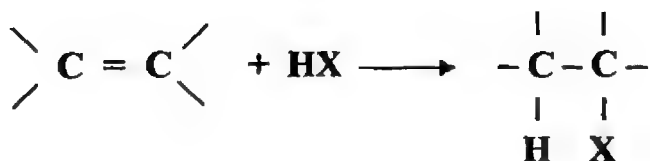
ب- إضافة الكواشف غير المتناظرة :

تضاف الحوامض HX (حيث X يمثل HO^- ، أو Br^- ، Cl^- ، NO_3^-) أو (HSO_4^-) . ونسمي هذه الكواشف بـ غير المتناظرة لاحتوائها علي مجموعتين أو أيونين مختلفين (H^+ ، X^-) . وفيما يلي أمثلة لإضافة كواشف غير متناظرة .

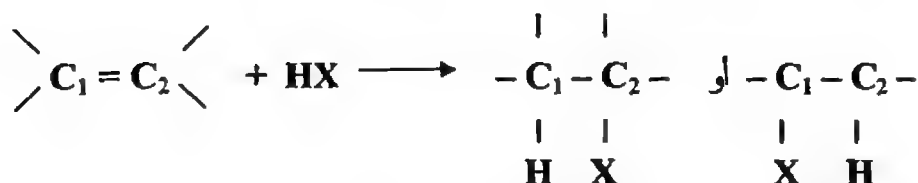


1- إضافة هاليد الهيدروجين - قاعدة ماركونيكوف :

تضاف هاليدات الهيدروجين (HI ، HBr ، HF ، HCl) بسهولة الي رابطة الكربون - الكربون المزدوجة .

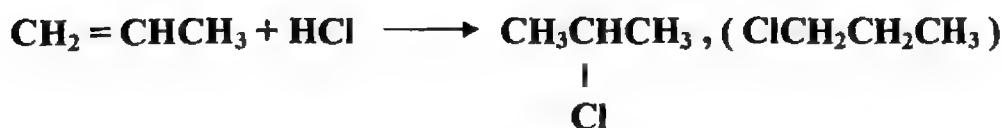


ومن الممكن أن تحدث إضافة الكواشف غير المتناظرة باتجاهين :



إلا أن عملياً يسود ناتج واحد فقط . فإضافة HCl إلي البروبين مثلاً نتوقع أن يؤدي إلي :

1-كلوريد بروبين و 2-كلوريد بروبين إلا أن الناتج المتكون فعلاً هو 2-كلوروبروبين فقط .

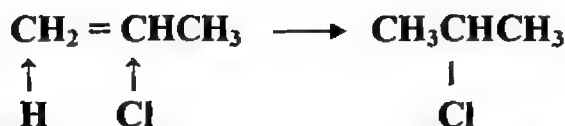


2-كلوروبروبين

1-كلوروبروبين

إن تراكم نتائج مماثلة لتفاعلات عديدة جعل العالم الروسي ماركونيكوف أن يضع قاعدة تعرف في الوقت الحاضر بقاعدة ماركونيكوف " وتنص :

" عند إضافة HX إلي الألكينات ، فإن الهيدروجين يضاف إلي ذرة كربون الرابطة المزدوجة التي تحمل أكبر عدد من ذرات الهيدروجين " ويمكن توضيح القاعدة بالرجوع إلي المثال السابق : تفاعل HCl مع البروبين .

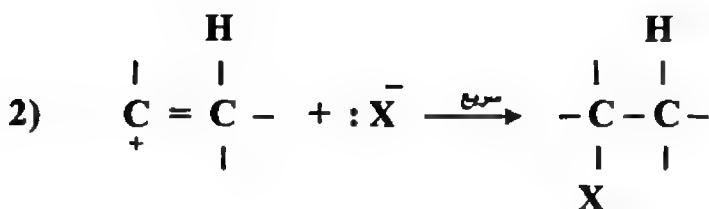
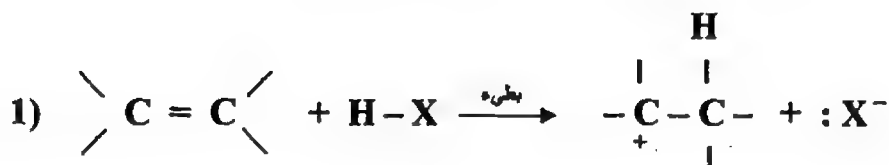


الكربون الحاملة لأكثر

نتج إضافة ماركونيكوف

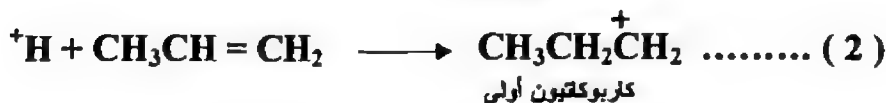
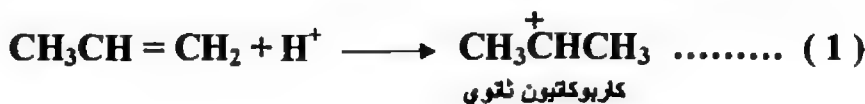
عدد من ذرات الهيدروجين

وتتضمن ميكانيكية إضافة HX إلى الألكين الخطوتين التاليتين :

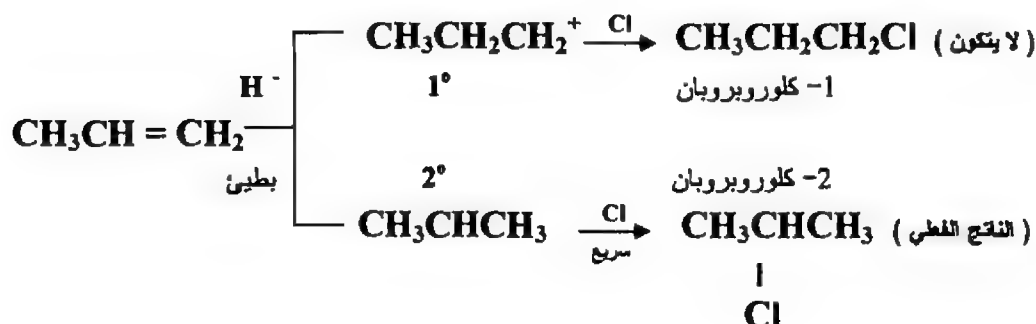


إن الخطوة الأولى هي المهمة لأنها الخطوة المحددة للتفاعل ويظهر من المعادلة أن جزئية الألكين تتقبل بروتوناً من هاليد الهيدروجين ويتكون أيون كربونيوم (وهي الخطوة البطيئة في التفاعل) .

وفي الخطوة الثانية يتحد أيون الكربونيوم مع أيون الهاليد منتجاً الأكيل ولذ فكيف نفسر ما توصل إليه ماركونيكوف علي ضوء ميكانيكية أيون الكربونيوم . المبينة علي أسس علمية . أن الألكين الذي يحتوي علي الكترونات إضافية في الرابطة المزدوجة بالطبع سوف يتناثر مع أيون الهاليد السالب (X^-) ولكنه يتقبل البروتون الموجب . ونتيجة لذلك يثار التفاعل أولاً بإضافة الكاشف الباحث عن الالكترونات (H^+) ويتكون أيون الكربونيوم الفعال . ومن دراستنا السابقة وجدنا أن استقرار هذا الأيون يزداد حسب نوع ذرة الكربون المشحونة فأيون الكربونيوم الثالثي يكون أكثر استقراراً من أيون الكربونيوم الثانوي وهذا أكثر استقراراً من أيون الكربونيوم الأولي .

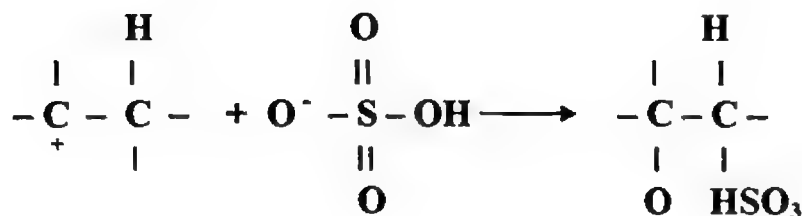
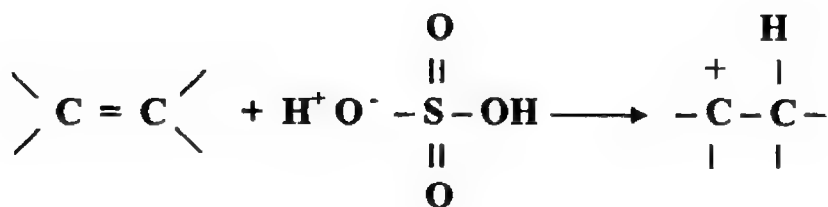


فعند تفعيل هاليد الهيدروجين مع رابطة مزدوجة غير متناظرة فإننا نتوقع حصول نوعين من أيونات الكربونيوم . أن أيونات الكربونيوم هذه متكافئة من حيث الاستقرار النسبي . ان أيون الكربونيوم الثانوي (المعادلة 1) أكثر استقراراً ، ولذلك يكون هو الأيون الحاصل فعلاً . وتفاعله مع أيون الكلوريد يؤدي الي ناتج الاضافة الذي يتفق مع قاعدة ماركونيكوف . فإضافة HCl للبروبين مثلاً تتبع الخطوات التالية :-



2- إضافة حامض الكبريتيك :

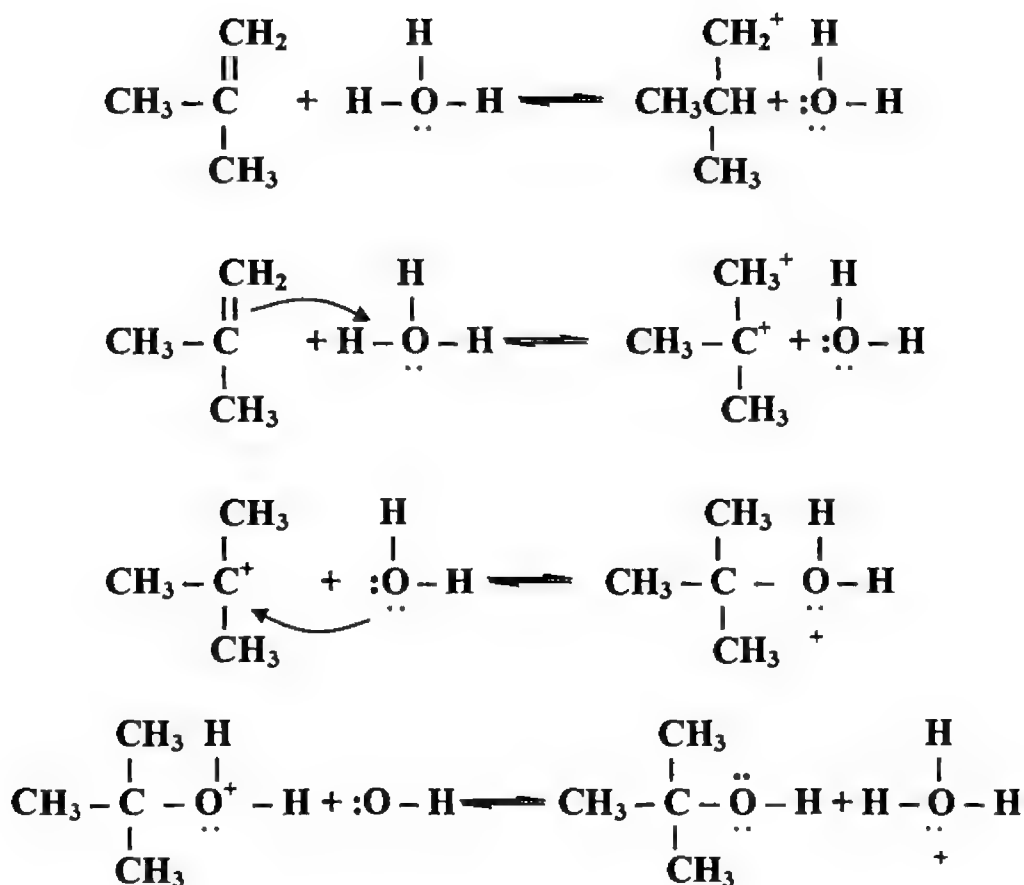
يضاف حامض الكبريتيك المركز البارد الي الألكينات وفقاً لقاعدة ماركونيكوف أو نظرية أيون الكربونيوم حيث ينتج كبريتات الألكيل الهيدروجين . وتتبع الإضافة نفس ميكانيكية إضافة HX .




$$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \end{array} + \text{H}-\text{OH} \longrightarrow \begin{array}{ccccc} & | & & | & \\ - & \text{C} & - & \text{C} & - \\ & | & & | & \\ & \text{H} & & \text{OH} & \end{array}$$

الكين محلول

لقد وجد انه في معظم الأحوال لا تحتاج هذه التفاعلات إلي التسخين ويعتمد ذلك علي فاعليته الألكين نفسه . ويمكن تصور سبب الحاجة إلي حامض محضر للتفاعل بمراجعتنا لميكانيكية الإضافة الأيونية . لقد رأينا سابقاً كيف أن تفاعلات الإضافة تبدأ أولاً بتقبل الرابطة المزدوجة للبروتون (H^+) . إن جزيئة الماء ضعيفة التأين ولا يمكنها تجهيز البروتون إلي خليط التفاعل لذلك يجب إضافة حامض قوي مثل حامض الكبريتيك أو الفوسفوريك لتجهيز أيون (H^+) حتى يبدأ التفاعل . وبالطبع فإن أيونات (H^+) تكون بشكل H_3O^+ بوجود الماء وبالتالي فإن خطوات التفاعل تكون .



وبالنظر الي هذه المعادلات نجد أنها تفاعلات عكسية . ويدل هذا علي أن تفاعل إضافة الماء إلي الألكينات وحذف الماء من الكحولات يتبعان ميكانيكيتين متعاكستين .

4- إضافة HOX :-

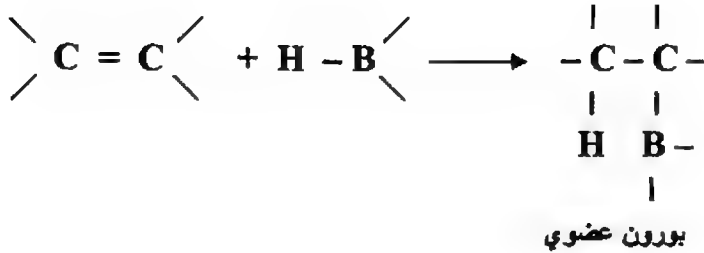
تتكون الهالوهيدريدات من إضافة HOX إلي الألكينات . ويمكن أن يتم هذا التفاعل عن طريق معاملة الألكين مع ماء الهالوجين (الكلور في الماء مثلاً) :



ويتبع الإضافة قاعدة ماركونيكوف - أي التفاعل انتقائي الموقع .

5- إضافة هيدريد البورون :-

وجد انه لإضافة هيدريد البورون إلي الألكينات تطبيقات عديدة في مجال تحضير المركبات العضوية .
ويمكن توضيح التفاعل علي النحو التالي :

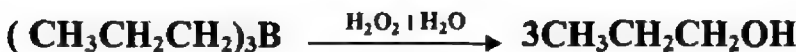


ومن الصعوبة الحصول علي هيدريد البورون بشكل BH_3 لكونه من حوامض لويس ولكن يمكن أن يستعمل ثنائي بوران B_2H_6 في مذيب يتفكك فيه إلي BH_3 كرابع هيدروفيوران (THF) .

ولقد سبق أن ذكرنا أن للبوران العضوي الناتج تطبيقات عملية في تحضير المركبات العضوية . ومن جملة هذه التفاعلات . تحضير الكحولات أن أكسدة البوران العضوي بفوق أكسيد الهيدروجين في وسط قاعدي ومن ثم التحلل المائي له ينتج الكحول وحامض البوريك .



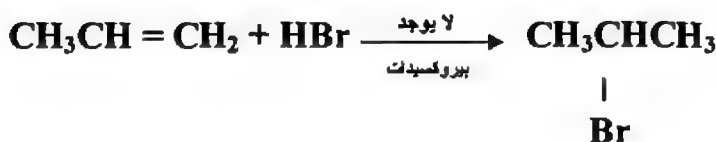
يتكون هذا المركب من تفاعل هيدريد البورون مع ثلاث جزيئات من الألكينات



نلاحظ أن مجموعة الهيدروكسيل تكون علي ذرة الكربون الأولي بعكس الإضافة المباشرة للماء إلي الرابطة المزدوجة .

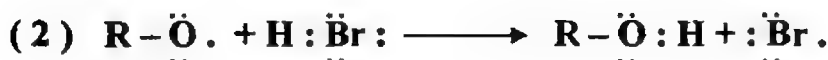
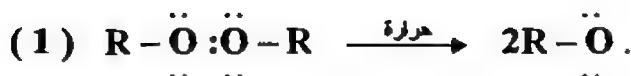
6- إضافة بروميد الهيدروجين خلافاً لقاعدة ماركونيكوف (إضافة الجذر - الحر الي الألكينات) : -

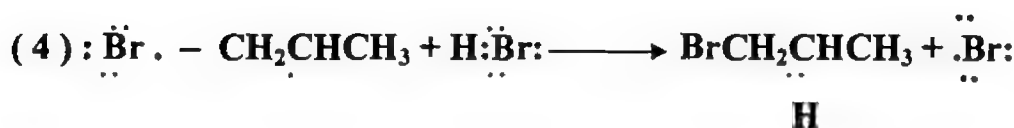
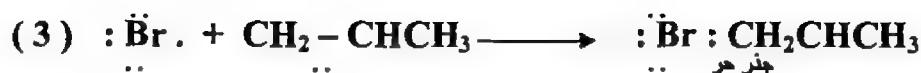
ان تفاعل إضافة بروميد الهيدروجين الي الألكينات قد حير الكيميائيين لفترة . لقد وجد في بعض الأحيان أن الإضافة تتبع قاعدة ماركونيكوف وفي أحيان أخرى تكون الإضافة خلافاً لقاعدة ماركونيكوف . وقد أكتشف أن السبب في هذا الاختلاف يعود إلي وجود أو عدم وجود بيروكسيدات الألكيل الناتجة من تعرض الألكينات لفترة من الزمن إلي أوكسجين الهواء (RO : OR)



ويمكن تفسير سبب حصول التفاعل خلافاً لقاعدة ماركونيكوف بوجود البروكسيد إذا ما أخذنا باقتراح أن ميكانيكية التفاعل في هذه الحالة تتم بواسطة سلسلة تفاعل الجذر - الحر .

الخطوة الأولى والثانية : بدأ سلسلة التفاعل (تكوين الجذر الحر)
الخطوة الثالثة : استمرار سلسلة التفاعل .
الخطوة الرابعة إكمال سلسلة التفاعل .





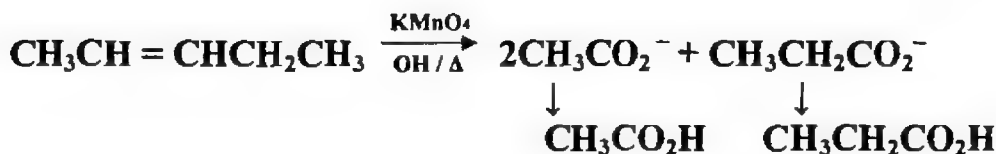
نلاحظ أن الجذر - الحر الناتج ثانوي (المعادلة - 3) ولذلك يكون أكثر استقراراً مما لو كان الجذر - الحر المتكون أولياً (فيما لو تمت إضافة البروم إلى ذرة الكربون الثانوية بدلاً من ذرة الكربون الأولية) .

ج - أكسدة الألكينات :-

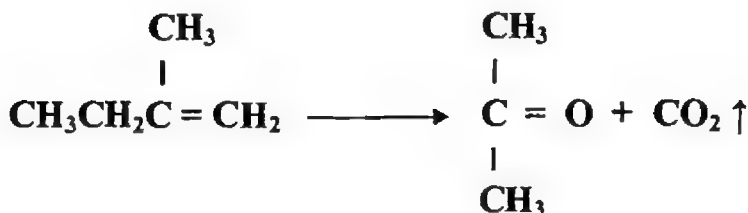
تدخل الألكينات في عدة تفاعلات أكسدة تتم فيها أكسدة رابطة الكربون - الكربون المزدوجة .

1- إنشطار الألكينات بفعل الأكسدة :

تنشطر الألكينات بالأكسدة الفورية إلى أملاح الأحماض الكربوكسيلية أو الكربونيلية بواسطة محاليل البرمنجنات الساخنة . ويمكن توضيح هذا التفاعل بالمثال التالي :-

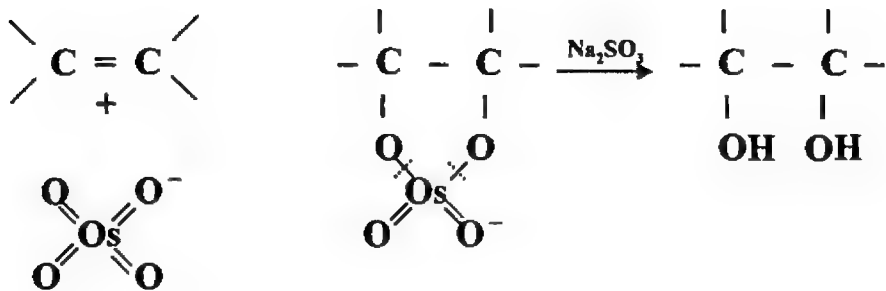
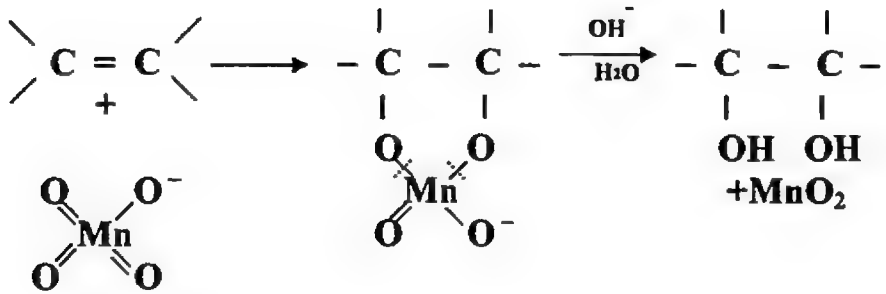


أما الرابطة المزدوجة الطرفية فإنها تتأكسد بصورة تامة إلى ثاني أكسيد الكربون . وتتأكسد ذرة كربون الرابطة المزدوجة ثنائية التعويض إلى مركب كربونيل كيتوني .



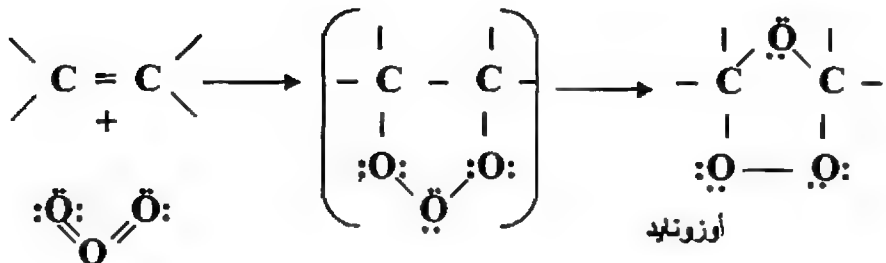
2- هيدروكسيلية الألكينات :

تتفاعل الألكينات مع محلول برمنجنات البوتاسيوم المخفف البارد (تفاعل - 1)
أو رابع أكسيد الأوسميوم (تفاعل - 2) مكونة كلايكولات (Glycols) . إن زوال
لون البرمنجنات البنفسجي وتكوين راسب MnO_2 البني كشف وجود الرابطة
المزدوجة .

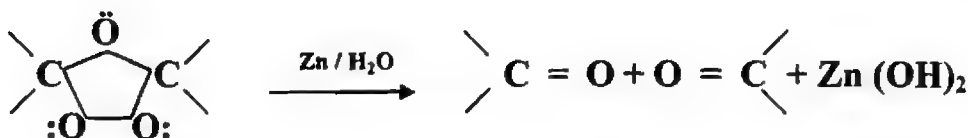


3- الأوزنة : (تفاعل الألكينات مع الأوزون) :-

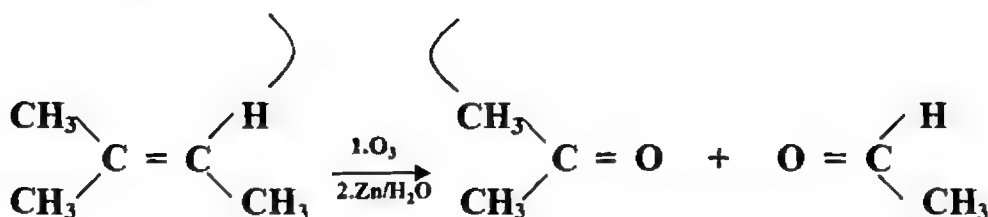
يتفاعل الأوزون بشدة مع الألكينات وتتكون مركبات غير مستقرة تسمى
بالأوزونيدات (Ozonides) .



ان الأوزونيدات مركبات غير مستقرة (الأوزونيدات منخفضة الأوزن الجزيئية تتفجر بشدة) لذلك فإنها تختزل مباشرة بواسطة الزنك والماء . وينتج عن الاختزال مركبات الكربونيل .



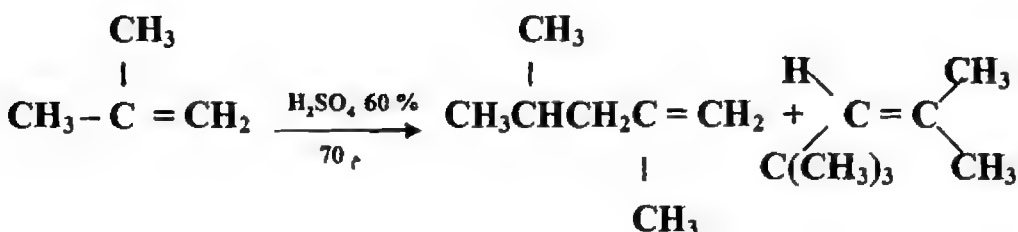
أوزونيد



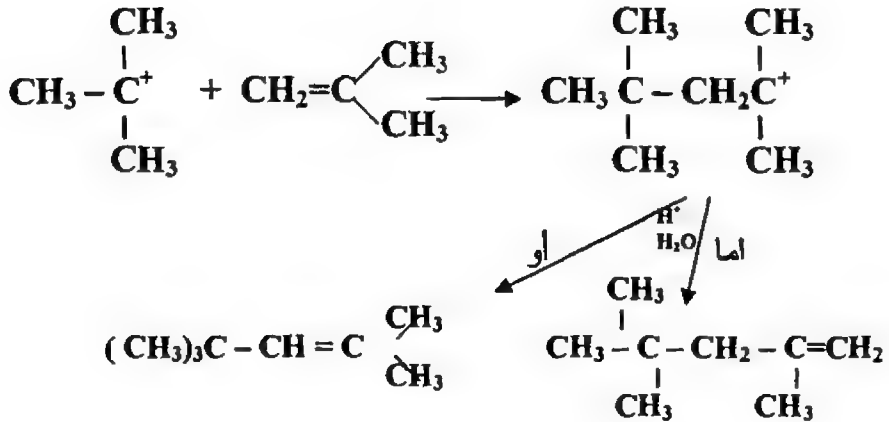
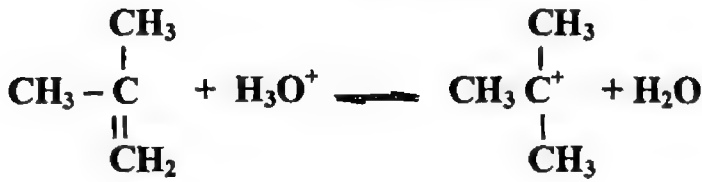
ويستفاد من هذا التفاعل في تعيين موقع الرابطة المزدوجة في الألكين ويظهر من المثال أعلاه أن انشطار الجزيئة حدث بين ذرة الكربون - 2 وذرة الكربون - 3 لذلك فإن موقع الرابطة المزدوجة يكون بين هاتين الذرتين .

د- تفاعلات الألكلة : البلمرة (Polymerisation) والدايمرة (Dimerisation)

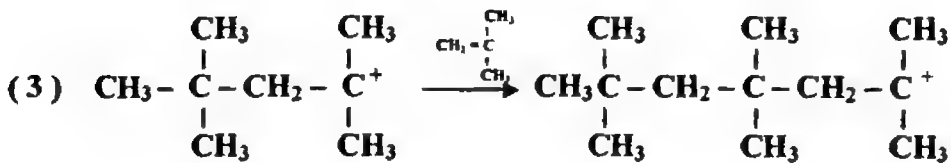
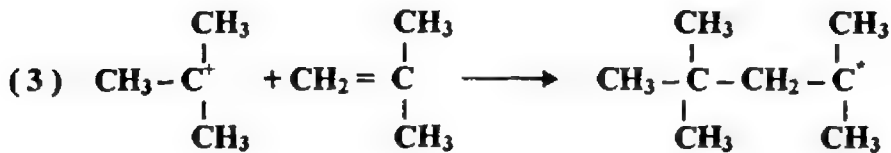
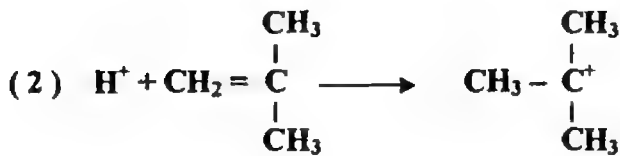
ان تسخين الأيزوبيوتين في 60 % حامض الكبريتيك في درجة 70 م يؤدي إلى تكوين مركبين أيزومرين لهما ضعف الوزن الجزيئي للمركب الأصلي .



وميكانيكية ازدواج (دايمرة) الأيزوبوتيلين هي :



وبدون وجود الماء فإن التفاعل يستمر مكوناً بوليمر ويسمى التفاعل بالبلمرة .



ففي كل خطوة تضاف جزيئة جديدة من الألكين (n من الجزيئات) .

المركبات غير المشبعة التي تحتوي علي رابطتين مزدوجتين أو أكثر :-

عندما يحتوي المركب العضوي علي رابطتين مزدوجتين يسمى بالدائين (Diene) ويسمى بـ ثرائين (Triene) إذا احتوي علي ثلاث روابط مزدوجة . وتختلف فاعلية هذه المركبات حسب مواقع الروابط المزدوجة فيها وعلاقة كل منها بالأخرى . وسوف نركز علي مركبات الدائين كنموذج لمركبات متعددة الروابط المزدوجة .

أ - المركبات التي تحتوي علي روابط مزدوجة " منعزلة " :-

ولها الترتيب التالي $C = CH(CH_2)_n CH = C$ حيث (n) أكبر من صفر ومثال ذلك :



وتشبه الخواص الكيميائية لهذه المركبات تماماً خواص الألكينات حيث تتفاعل كل رابطة مزدوجة بصورة مستقلة عن الأخرى .

ب - المركبات التي تحتوي علي روابط مزدوجة متراكمة " متجمعة " :-

ولها الترتيب التالي $C = C = C$ وأبسط هذه المركبات هو بروبان داي-ين $CH_2 = C = CH_2$ والمعروف بـ (Allene)

والشكل الفراغي للمركب يوضح أن الرابطتين لا تقعان في مستوى واحد وإنما تكونان في مستويين متعامدين مع بعضهما .

ج - المركبات التي تحتوي علي روابط مزدوجة متبادلة " متعاقبة " :-

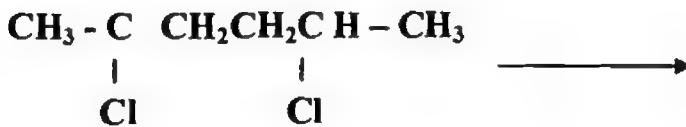
تحتوي هذه المركبات علي روابط منفردة ومزدوجة متبادلة ولها التركيب التالي :



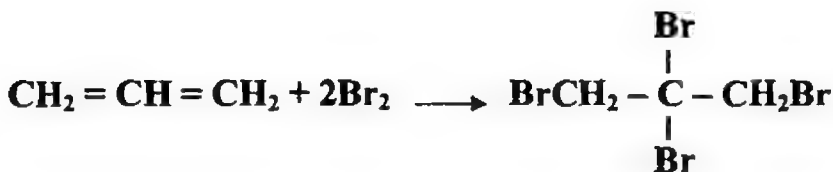
كما في 1 ، 3- بيوتا - داي - ين



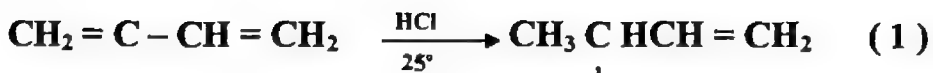
ان هذه الصفة للدائنيات المتبادلة تجعلها أكثر استقراراً من الدائنيات الأخرى . وتتبع تفاعلات الدائنيات بصورة عامة تفاعلات الرابطة المزدوجة . وقد تختلف هذه المركبات بسرعة وطريقة إضافة الكواشف عليها . ففي حالة الدائنيات المنعزلة تكون سرعة إضافة الكواشف مقارنة لسرعة تفاعلات الإضافة في الألكينات . وبالطبع فإننا في هذه الحالة نحتاج الي ضعف كمية الكاشف لكي تتم الإضافة إلي الرابطتين المزدوجتين .



وعند تفاعل الدائنيات المتجمعة مع جزيئي بروم مثلاً يتكون البروبان رباعي البروم .



أما الدائنيات المتبادلة فإنها ليست فقط أكثر استقراراً من الدائنيات الأخرى ولكنها تتصرف بطريقة غير اعتيادية مع الكواشف الباحثة عن الإلكترونات (HBr , ... الخ) . فعند تفاعل 1 ، 3 - بيوتادين مع مول واحد من كلوريد الهيدروجين (HCl) يحصل ناتجان هما :



إن المركب (1) هو الناتج المتوقع من الإضافة المباشرة لكلوريد الهيدروجين إلى الرابطة المزدوجة . أما المركب الثاني من ناتج التفاعل فإنه مركب غير عادي نلاحظ أن الرابطة الثانية قد تحركت فيه إلى الوسط وأضيف جذر الكلور إلى ذرة الكربون - 1 . ولكي نشاهد ذلك بوضوح لنتبع ميكانيكية إضافة كلوريد الهيدروجين :

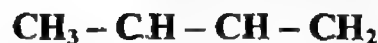
الخطوة الأولى : يضاف البروتون إلى أحدي الرابطتين المزدوجتين ليعطي أيون الكربونيوم الثانوي الأكثر استقراراً .



الخطوة الثانية (المحددة للناتج) : إن ارتباط الرابطة المزدوجة (مركز عالي الالكترونات) مع ذرة كربون تحمل شحنة موجبة (مركز منخفض الالكترونات) يؤدي إلى انتشار الشحنة الموجبة على ثلاث ذرات كربون مما يؤدي إلى زيادة استقرار أيون الكربونيوم الناتج عن طريق الرزونانس .

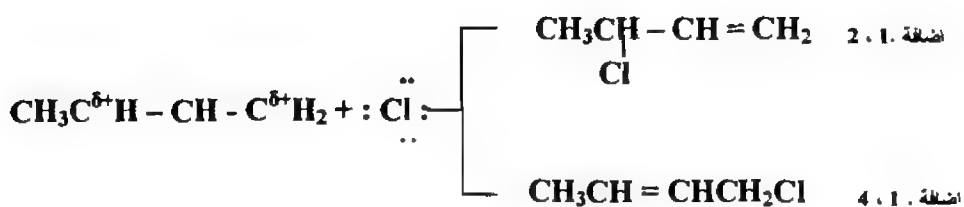


٨٨ كاتيون الليلي يعبر عنه ٨٨

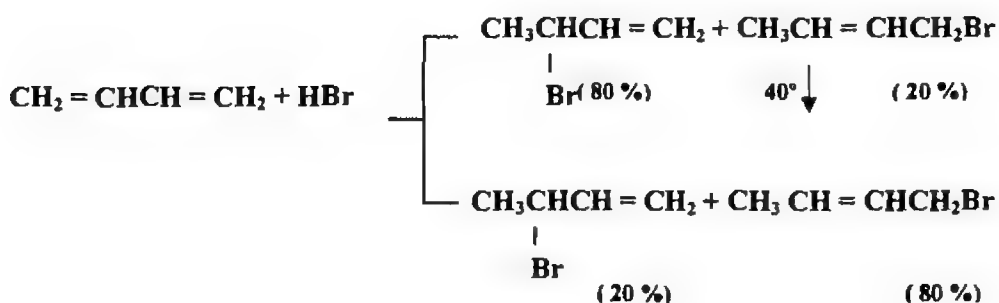


الخطوة الثالثة : ويظهر من الحالة الانتقالية هذه إن كلا من ذرة الكربون - 2 وذرة الكربون - 4 تحمل شحنة جزئية موجبة مما يتوقع أن يهاجم الكاشف الباحث عن النواة (الجذر السالب) أيًا من هذين الموقعين . وبالطبع فإن الموقع (الكربون - 2)

(كربونيوم ثانوي) يكون أكثر احتمالا (87 %) للتفاعل من الموقع (الكربون - 4)
(كربونيوم أولي) .



ان نسبة تكون المادتين الناتجتين تعتمد علي طاقة التنشيط . ففي درجات الحرارة العالية تصبح حركة الالكترونات عالية مما يزيد من نسبة الأيزومر (2) وبالعكس عند انخفاض درجة الحرارة فإن حركة الكترونات π تبطئ مما يزيد من الأيزومر (1) . وتفاعل 1 و 3 - بيوتادين مع بروميد الهيدروجين يوضح هذه النقطة .



الأسئلة

1- بين الخطأ في تسمية المركبات التالية :

مقارنة مع الطريقة النظامية (IUPAC) .

- أ- 3- بنتين ، ب- 2- ميثيل - 3- بنتين
ج- 3- ميثيل - 5- هكسين .

2- بين لأي من الألكينات التالية أشباه جزيئية (سس وترانس) ، ثم أرسم الشكل الهندسي لكل منها .

- أ- بنتين ب- 2- بيوتين ج- ثنائي ميثيل - 3- بنتين
د- 2- ميثيل - 3- إيثيل - 2- بنتين .

3- اكتب معادلات تحضير المركبات التالية موضحاً المواد الداخلة وظروف التفاعل لها .

أ- بروبين من $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

ب- بروبين من $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ بين نواتج تفاعلات الحذف التالية

4- إذا كان الناتج يحتوي على أكثر من ألكين اشر إلي الناتج الرئيسي

أ- حذف H_2O من $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

ب- حذف HBr من $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

ج - حذف H_2O من $\text{CH}_3\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$



د- حذف HCl من $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$

هـ- حذف HI من $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{I} \end{array}$

5- اكتب النواتج الرئيسية لإضافة الماء المحفز بالحامض إلي .

- أ - 2 - ميثيل - 2 بيوتين .

ب- 3- بروبييل - 2- مثيل - 3- هكسين .

6- مركب صيغته الجزيئية C_5H_8 عند درجته في 25° م تكون C_5H_{10} اكتب كافة الأسماء الجزيئية لهذا الألكين .

7- ارسم الصيغ التركيبية للأشياء الجزيئية مع ذكر أسمائها لكل من



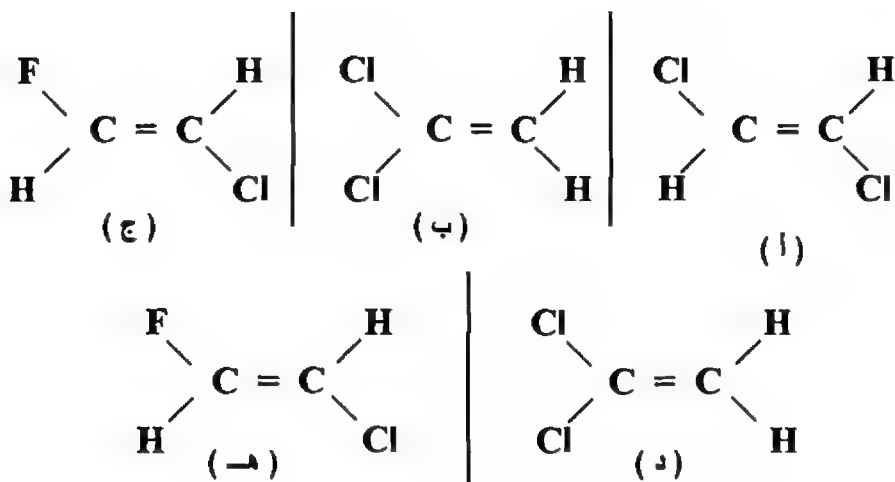
8- ارسم الصيغة التركيبية لكل من المركبات التالية .

أ - ترانس - 2- بيوتين

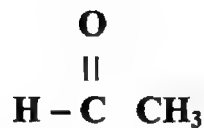
ب- 5.2 ثنائي مثيل - 2 هكسين .

ج - سس - 4.3 - ثنائي أثيل - 3 هبتين .

9- أي من المركبات التالية محصلة قطبيتها تساوي صفراً موضحاً ذلك برسم متجهات ثنائيات لكل مركب .



10- مركب صيغته الجزيئية C_6H_{10} ، عند تفاعله مع H_2 و Ni تكون المركب C_6H_{12} . وتفاعله مع مول واحد من البروم ينتج $C_6H_{10}Br_2$. أما معاملته مع الأوزون ثم مع Zn والماء فإنه يعطي الناتجين التاليين .



اكتب الصيغة التركيبية للألكين وأكتب معادلات تفاعله مع O_3 , Br_2 , H_2

11- ارسم الجذور الحرة الناتجة من الإنشطار المتجانس للأواصر في كل من الجزيئات التالية :



الباب الرابع الألكاينات

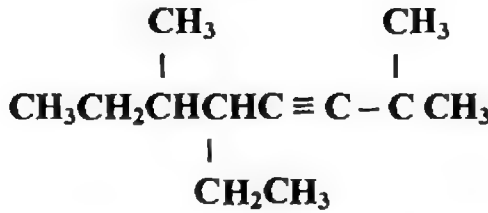
الباب الرابع

" الألكاينات ALKYNES "

يطلق علي الهيدروكربونات التي تحتوي علي رابطة كربون - كربون ثلاثية بالأكاينات . ولهذه العائلة من المركبات الصيغة C_nH_{2n-2} وتسمى الرابطة الثلاثية أيضاً بالرابطة " الأستينية " والأكاينات بـ الأستيلينات نسبة لأبسط عضو فيها وهو الأستيلين ($HC \equiv CH$)

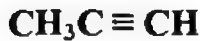
التسمية :-

تسمى الألكاينات بنفس الطريقة التي تسمى بها الألكينات حسب نظام IUPAC مع استبدال المقطع ين (ene) بالمقطع آين (yne) كما في المثال التالي :



5- اثيل -- 6.2 - ثقي مثيل - 3 - اوكتاين

وعند تطبيق قواعد IUPAC في تسمية الأستيلين يصبح اسمه إيثاين (ethyne) ولازالت بعض الأسماء الشائعة تستعمل لتسمية الألكاينات البسيطة . ويمكن أن تسمى هذه المركبات أيضاً علي اعتبارها مشتقة من الأستيلين



مثيل استيلين
بروبين



اثيل مثيل استيلين
2- بنتاين

إن الاستيلينات أحادية التعويض تسمى بالاستيلينات " الطرفية " والهيدروجين المرتبط بذرة كربون الرابطة الثلاثية يسمى " بالهيدروجين الأسيليني "

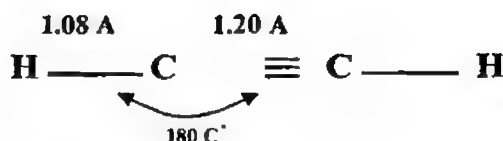


ويطلق علي الأيون السالب الناتج عن إزالة ذرة الهيدروجين الأسيلينية بـ " الكاينيد "

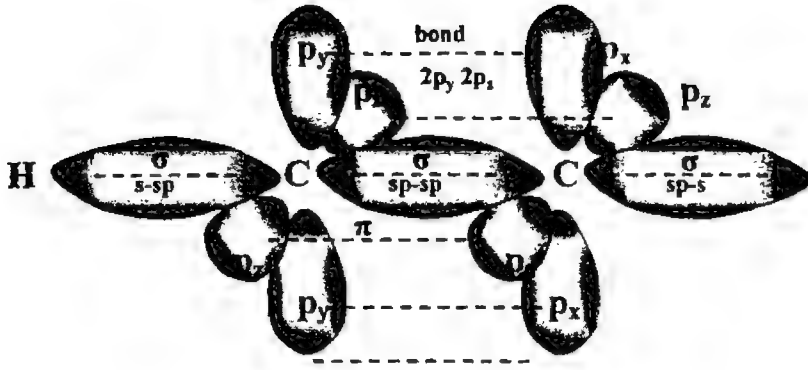
$$\text{RC} \equiv \text{C}^- \quad (\text{Alkynide})$$

الكربون المهجن (Sp) - تركيب الأسيلين :-

يتضمن بصورة عامة تركيب الرابطة الثلاثية للكاينيدات نفس الأسس الموصوفة لتركيب الرابطة المزدوجة . إن رابطة الكربون - الكربون الثلاثية تكون أقصر (1.30 Å) من الرابطة المزدوجة (1.34 Å) وحتى الرابطة (H - C) المرتبطة بالرابطة الثلاثية هي الأخرى أقصر من رابطة (H - C) المرتبطة بالرابطة المزدوجة .



ويمكننا تفسير تركيب الأسيلين علي أساس تهجين المدارات . إن ذرة الكربون في الأسيلين تحتوي علي مداري sp مهجنين وعلي مدار p . وترتبط ذرتا الكربون في الأسيلين بتداخل مداريهما sp لتكوين رابطة سيجما σ . بينهما ويتداخل المدار sp الآخرين كل ذرة كربون مع ذرة هيدروجين ليعطي رابطة σ . ويتداخل الأوربيتالات p من كل ذرة كربون مع نظيره لذرة الكربون الثانية جانبياً مكونين رابطتي π ، ويمكن توضيح كيفية تداخل أوربيتال p في الأسيلين :-

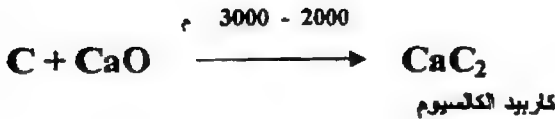


الخواص الفيزيائية :-

يتوقع أن تكون خواص الألكينات والألكينات متشابهان وذلك لأحتوائهما علي روابط π . ولكل هذه المركبات لها درجات غليان وانصهار متقاربة وقابليات ذوبان متشابهة فهي لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات اللاقطبية .

تحضير الألكينات :-

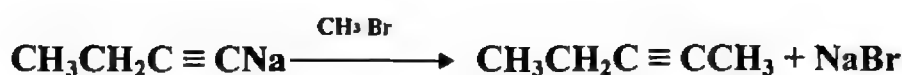
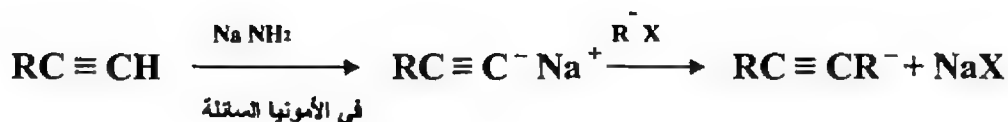
يمكن تحضير الألكينات من الكاينات أخرى أو عن طريق تفاعلات الحذف . ولكي نفهم هذه التفاعلات بصورة أوضح نبدأ أولاً بتحضير الأسيلين . في أحدي الطرق يسخن فحم الكوك مع أكسيد الكالسيوم في فرن كهربائي للحصول علي كاربيد الكالسيوم ومن ثم يعامل الكاربيد مع الماء ينتج الأسيلين :



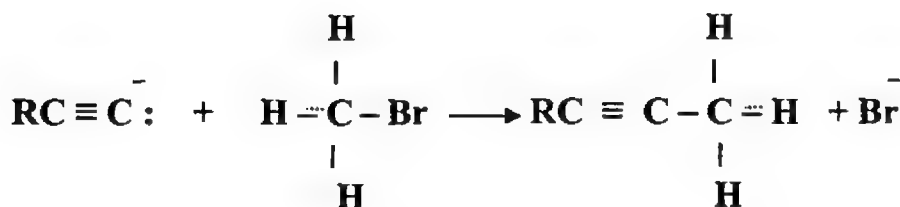
يمكن تحضير الألكاينات :

أ - من الألكاينات الطرفية :-

وذلك عن طريق تفاعل التعويض الباحث عن النواة بواسطة أيونات الأسيتيدات مع هاليدات الألكيل الأولية :



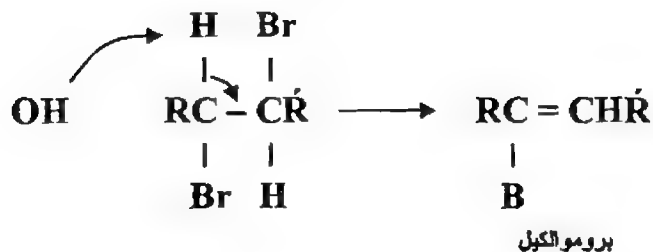
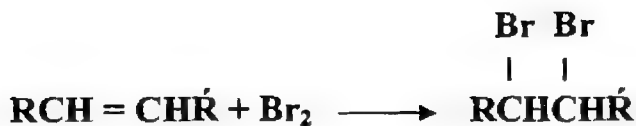
ان أيون الكاينيد يسلك ككاشف باحث عن النواة حيث يزيح أيون الهاليد من هاليد الألكيل الأولي حسب الميكانيكية SN_2 .



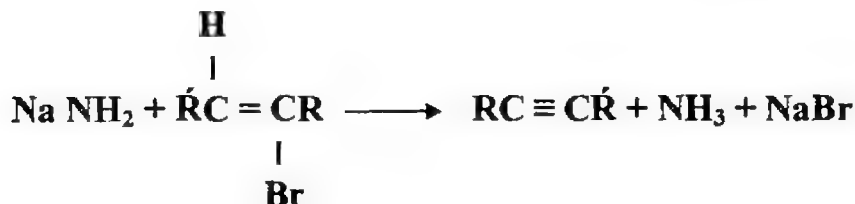
ولا تستعمل لهذا الغرض هاليدات الألكيل الثانوية أو الثالثية لأن أيون الأسيتيد يسلك كقاعدة بدلا من كاشف باحث عن النواة ويؤدي الي حصول تفاعل حذف هاليد الهيدروجين من جزئية هاليد الألكيل وتكوين الألكين المقابل .

ب- من الألكاينات :-

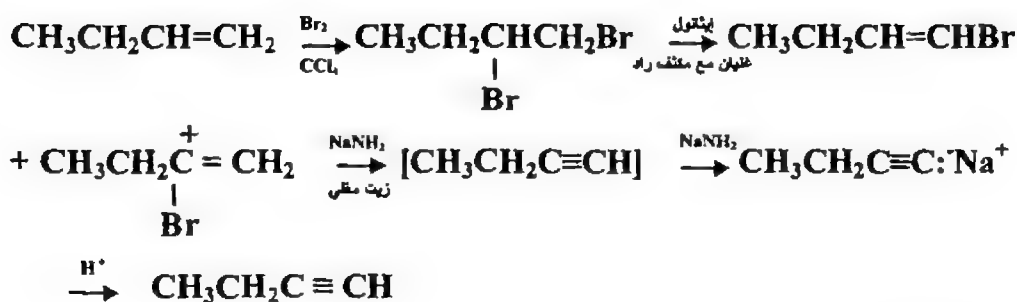
يعامل الألكين مع البروم للحصول علي مركبات ثنائي البروم المجاور ومن ثم يعامل البروميد الناتج مع قاعدة قوية لحذف جزئيتين من بروميد الهيدروجين ويتم العملية بخطوتين . فالخطوة الأولى تؤدي الي تكوين البروموالكين



أما الخطوة الثانية فهي الأصعب وتؤدي الي الألكاين

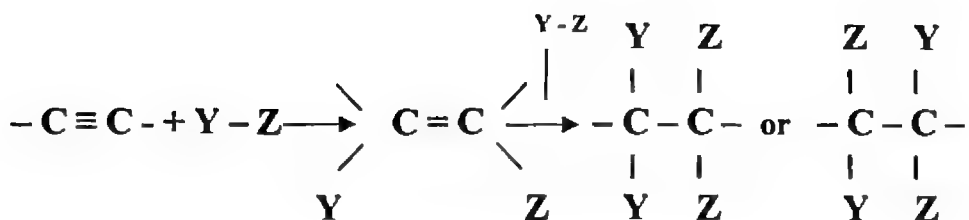


مثال :-



تفاعلات الألكاينات :-

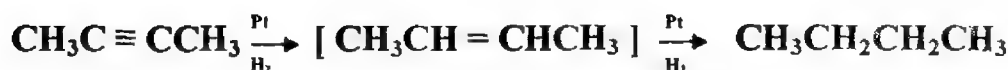
تتميز الألكاينات بتفاعلات الإضافة الي الرابطة الثلاثية ويمكن أن تحدث تفاعلات الإضافة مرة واحدة أو مرتين .



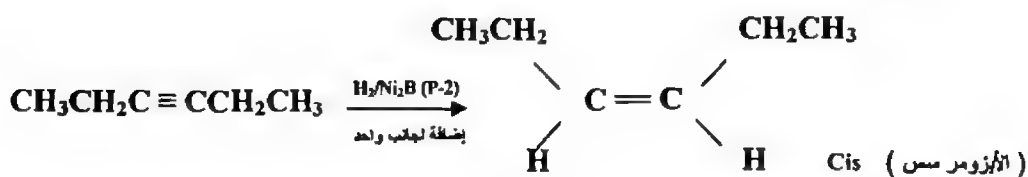
إضافة الي هذه التفاعلات تدخل الألكاينات في تفاعلات أخرى تعتمد علي حامضية ذرة هيدروجين الألكاينات الطرفية . فعند تفاعل هذه المركبات مع قواعد قوية مثل أميد الصوديوم يتكون أيون الكاينيد . وتستهمل هذه الكواشف القاعدية العضوية في تحضير الكاينات أخرى .

أ - إضافة الهيدروجين (الهدرجة) :-

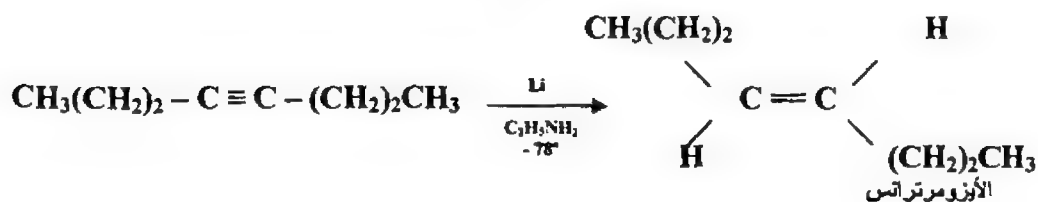
يضاف إلي الرابطة الثلاثية للألكاينات مول واحد أو مولان من الهيدروجين اعتماداً علي ظروف التفاعل والعامل المساعد . وتتفاعل الألكاينات مع جزئيتين من الهيدروجين عند استعمال البلاتين كعامل مساعد .



وباستعمال عامل مساعد خاص يمكن أن نضيف الألكاينات جزئية واحدة من الهيدروجين منتجة بذلك الألكاينات . ان استعمال المحفز بوريد النيكل (P - 2) (Nickel Boride) في هدرجة الألكاينات يؤدي الي إضافة الهيدروجين من جانب واحد (سن syn) مكونة سس - ألكين .

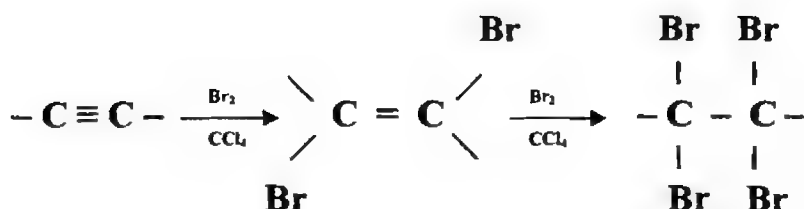


ويمكن استعمال محفز لاندرز أيضاً (يتكون من فلز البلاتيوم **pd** وكاربونات الكالسيوم - أو كبريتات الباريوم) . وعند اختزال الألكاينات بفلزات قلوية مثل الليثيوم أو الصوديوم في الأمونيا السائلة أو أمين وفي درجات حرارة منخفضة تكون الإضافة ترانس .



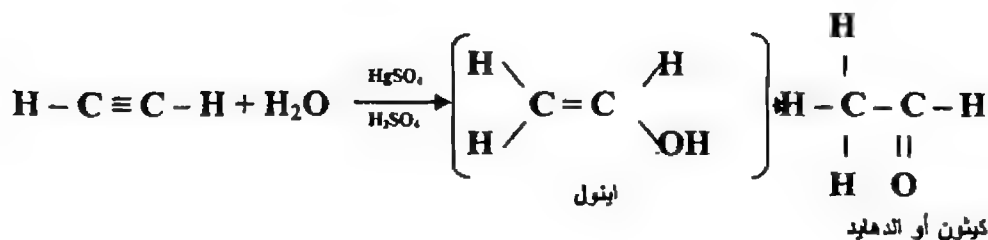
ب- إضافة الهالوجين :-

تضاف الهالوجينات الي الرابطة الثلاثية للألكاينات بنفس الطريقة التي تم وصفها للألكينات عدا انه يمكن إضافة جزيئة واحدة أو جزيئتين من الهالوجين في حالة الألكاينات .

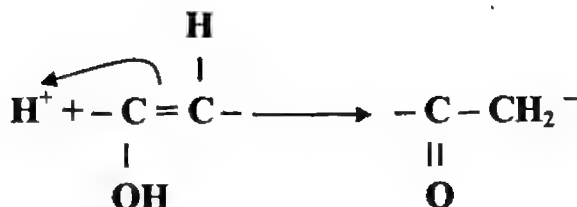


ج - إضافة الماء

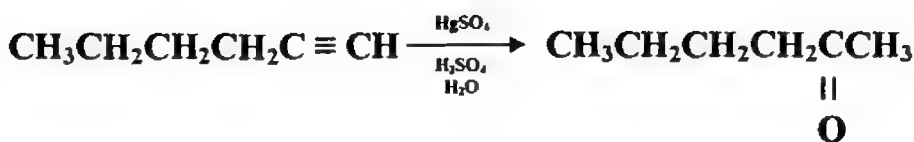
يضاف الماء الي الرابطة الثلاثية بسهولة وخاصة عند تحفيز التفاعل بحوامض قوية وأملاح الزئبقيك المائية لهذا الغرض . ان ناتج الأضافة الأولي (الأينول) غير ثابت ويترتب الي الأدهايد أو الكيتون



ويتم الترتيب بانتقال بروتون من الأكسجين الي ذرة الكربون مع ازاحة الالكترونات من ذرة الأكسجين الي ذرة الكربون وتكوين رابطة مزدوجة معها وبذلك يتحول الأينسول الي مركب كاربونييك . وتعرف هذه الظاهرة التوتومرة (Tautomerism) وتتجلب بالحامض كما يظهر .

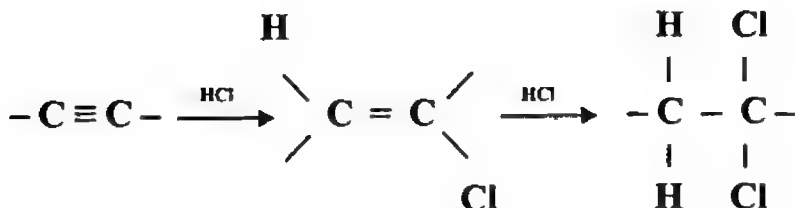


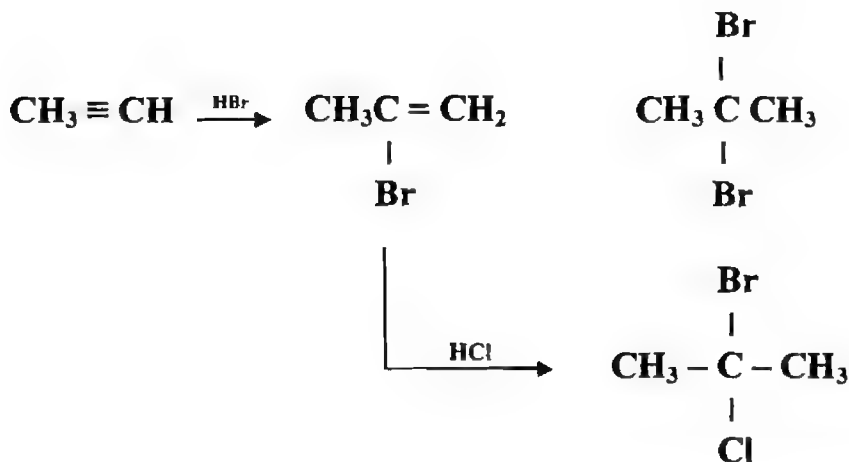
ان الأيزومر (ويسمي في هذه الحالة التوتومر Tautomer) الكيتوني يكون أكثر استقراراً من التوتومر الأينولي . والسبب في ذلك هو أن الأكسجين أعلي سالبيه كهربائية من الكربون ولذلك تكون حركة الكترونات الأصرة π باتجاه الأكسجين .



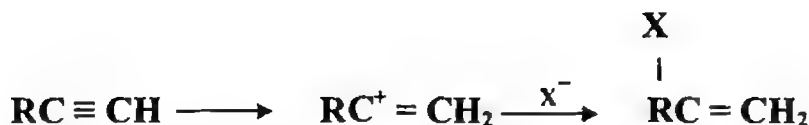
د- إضافة هاليد الهيدروجين :-

تتفاعل هاليد الهيدروجين (HCl , HBr ...) مع الألكاينات حيث ينتج هالو الكين (عند إضافة مول واحد) أو ثنائي هاليد الألكيل التوأم (geminal dihalide) (عند إضافة مولين) . ونجري الإضافة حسب قاعدة مارمونيكوف .

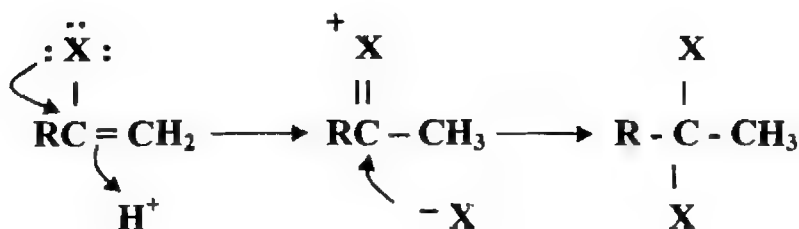




وتتطلب ميكانيكية إضافة HX إلى الألكينات تكون كاتايون الـ t اينيل (Vinyl cation) كنتاج وسطي وإن هذه الأيونات تكون أقل إستقراراً من أيونات الألكيل الكربونيوم .

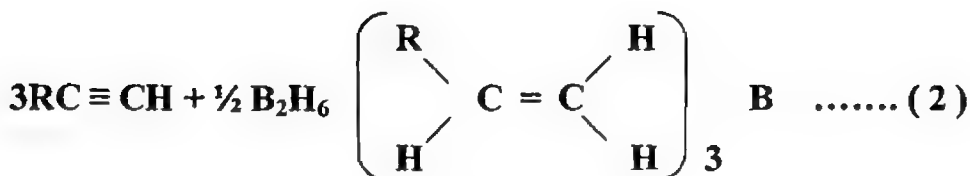
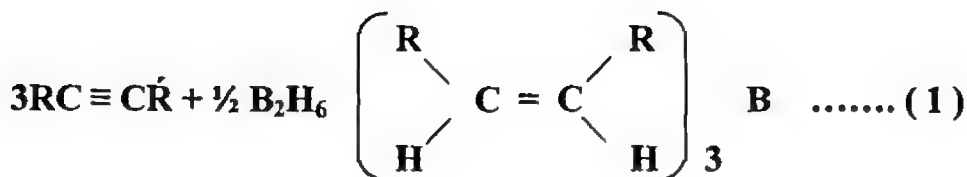


أما إضافة الجزيئة الثانية فتؤدي إلى ناتج وسطي حيث يلعب الهالوجين دوراً مهماً في تنبئته عن طريق إشترك الكترونات ذرة الهالوجين في رزناس مع الرابطة المزدوجة .

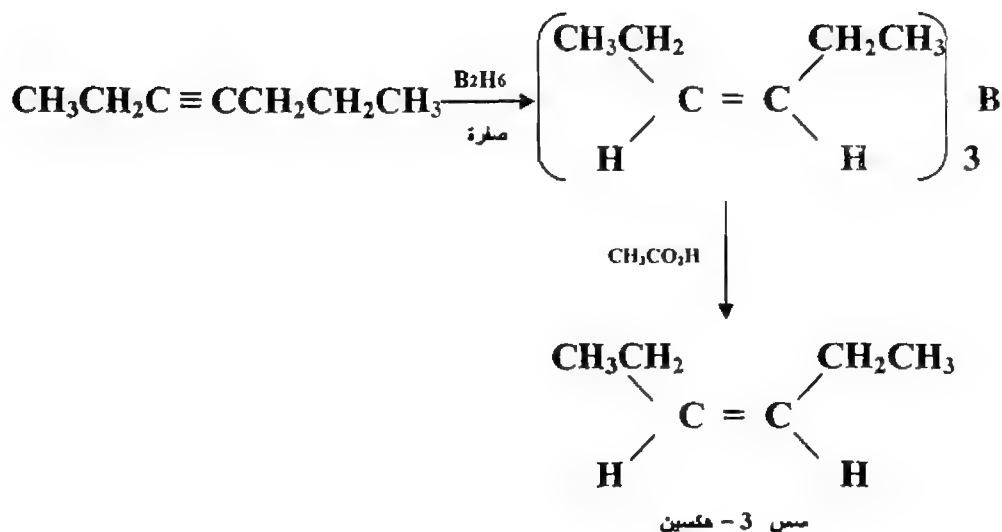


هـ - تفاعل الألكينات مع هيدروبوران (B₂H₆)

يتفاعل الهيدروبوران (B₂H₆) مع الألكينات في درجة الصفر المنوي ليتكون المركب الوسطي ثلاثي فاينيل بوران

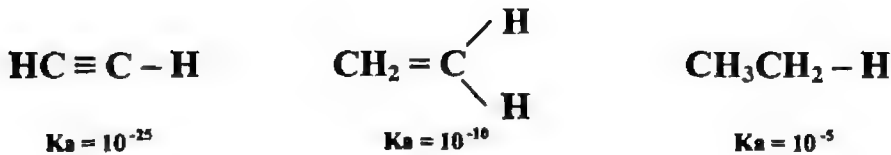


ولهذا التفاعل فائدة أكثر في التطبيق مع الألكينات الطرفية فالبوران يضاف الي ذرة الكربون الطرفية وإن محصلة هذا التفاعل هي إضافة HBR_2 الي الرابطة الثلاثية من جانب واحد (الإضافة سيس) . ويدخل الفاينيل بوران الناتج عدة تفاعلات مهمة ومفيدة . فهو يتفاعل مع حامض الخليك (تفاعل بروتنة) معطياً الكين المقابل .



الخاصية الحامضية للأستيلين والألكينات الطرفية :

يكون الهيدروجين المرتبط بالأستيلين أكثر حامضية من الهيدروجين في مركبات الألكانات أو الألكينات .



ويمكن تفسير تباين حامضية هذه المركبات بنوع تهجين الكربون في كل مركب . فالمدارات المهجنة ذات الصفة (s) الأعلى (أي أن الإلكترونات تكون أقرب الي النواة) تكون أكثر سالبية كهربائية . للمدارات sp للأستيلين 50 % صفة (s) وللمدارات sp^2 للألكينات 33 % صفة (s) أما مدارات sp^3 فلها 25 % صفة (s) فقط . لذلك فإن ترتيب زيادة السالبية الكهربائية للكربون في كل من حالات التهجين هي : $sp^3 < sp^2 < sp$. إذن فإن ترتيب الحامضية النسبية للمركبات أعلاه تكون :

$$(1) < (2) < (3)$$

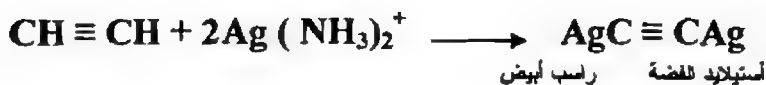
وبما أن ذرة كربون الأسستين هي الأكثر سالبة ، كهربائياً فلها القابلية علي تقبل المزيج الإلكتروني في الأنيون بعد فقد البروتون .



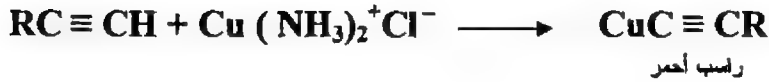
لذا نجد أن الأسستين يكون مشتقات فلزية بإستبدال ذرة هيدروجين واحدة (في حالة الألكينات الطرفية) أو كلتا ذرتي الهيدروجين في حالة الأسستيلين



عند إمرار غاز الأسستين في محلول كلوريد النحاسوز الأمونيومي أو نترات الفضة الأمونيومية . يترسب أسيتلايد ثنائي النحاس الأحمر (Cu_2C_2) أو أسيتلايد ثنائي الفضة (Ag_2C_2) .



ويستخدم هذا التفاعل في الكشف عن الألكاينات الطرفية

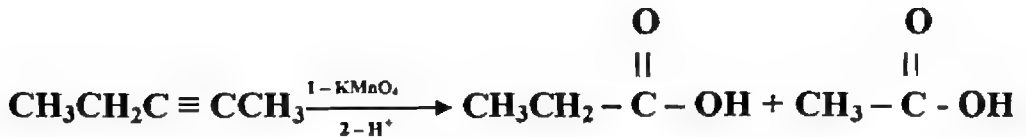
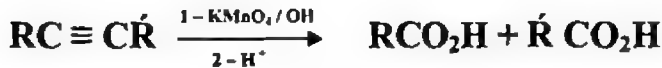


تشق الرابطة الثلاثية للألكاينات بواسطة الأكسدة :-

أ - مع الأوزون عند معاملة الألكاينات مع الأوزون تتشق الرابطة الثلاثية وينتج عن ذلك حامضان كربوكسيليان .

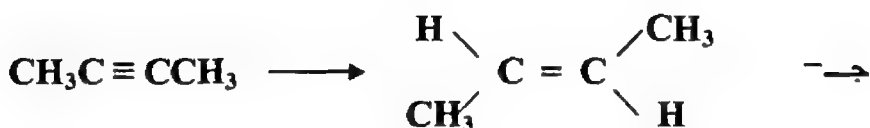
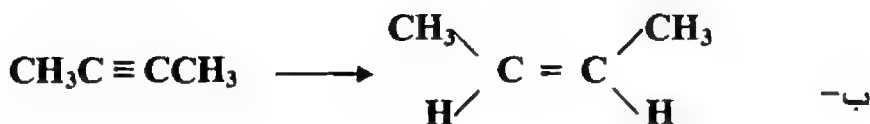
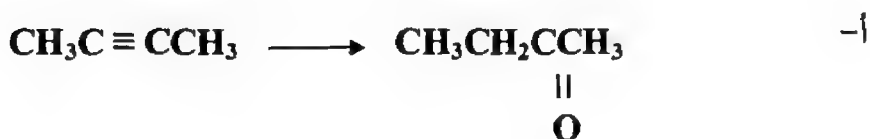


ب - مع برمنجنات البوتاسيوم يتكون نفس الناتج عند معاملة الألكاينات مع محلول برمنجنات البوتاسيوم القاعدية .



الأسئلة

1- بين كيف يمكنك تحويل كل من المواد التالية الي النواتج المبينة :



2- بين نواتج التفاعلات التالية :



3- أكتب نواتج التفاعلات بين 1 - هكسايين وكل من الكواشف التالية :

أ- مكافئين من HCl

ب- مكافئين من Br_2

ج- NaNH_2 مذاب في الأمونيا السائل

د - وزن مكافئ واحد من Br_2

هـ - الماء بوجود $\text{HgSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$

4- كيف تعلق أن الأستيلين أقوى حامض من الأثلين مستعيناً بنظرية الجزيئي .

5- أعط كشفاً كيميائياً بسيطاً يمكنك بواسطته التميز بين

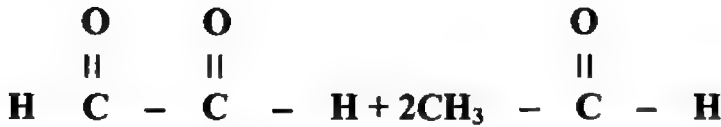
أ - 1- بنتين و 1-بنتاين .

ب- 1- هكسين و 1- هكساين

ج - 1- بيوتين و 2- بيوتانين

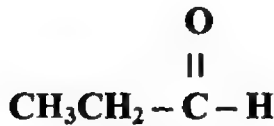
د- 1- بيوتانين و 2- بيوتانين

6- مركب (أ) صيغته الجزيئية C_6H_{12} عند هدرجته يعطي المركب C_6H_{14} وهند معاملة (أ) مع الأوزون ومن ثم مع الزنك والماء يعطي الناتجين التاليين



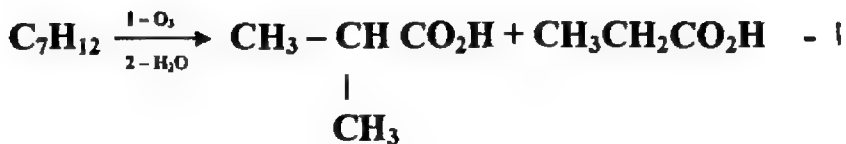
اكتب الصيغة التركيبية للمركب (أ) ومعادلات تفاعل (أ) مع كل من الهيدروجين والبروم وكذلك مع ماء البروم .

7- مركب (أ) صيغته الجزيئية C_6H_{10} عند إضافة مول واحد من الهيدروجين اليه يتكون المركب (ب) صيغته C_6H_{12} . (ب) يتفاعل بسهولة مع HBr معطياً (ج) صيغته $C_6H_{13}\text{Br}$ وعند معاملة (ب) مع الأوزون ومن ثم مع الزنك والماء يعطي مولين من



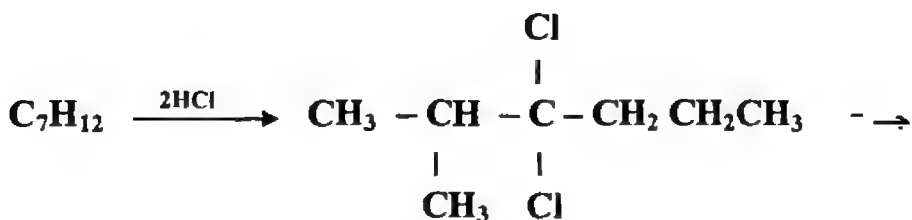
اكتب الصيغة التركيبية ل (أ) ومعاملة تفاعل (ب) مع كل من H_2O , HBr .

8- اذكر الأسم والصيغة التركيبية لكل من الألكاينات الداخلة في التفاعلات التالية :





- ب -



9- اكتب النواتج المتوقعة من التفاعل بين أ - بنتاين وكل من :

أ- مول واحد Br_2

ب- مول واحد HCl

ج- مولان HBr بوجود بيروكسيد

د - H_2O بوجود H_2SO_4 و $HgSO_4$

هـ - H_2 بوجود Ni وضغط

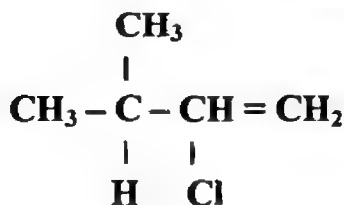
و - $NaNH_2$ في الأمونيا السائلة

ز - $NaNH_2$ ومن ثم CH_3I

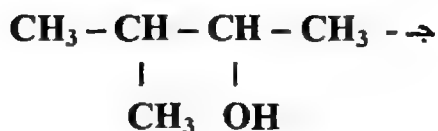
ح - $Ag(NH_3)_2OH$

10 - وضح كيف يمكنك الحصول علي المركبات التالية من تفاعل 1- بيوتاين مع

أي من الكواشف اللاعضوية المتوفرة :



ب- $(CH_3)_2CH \cdot CH_2Br$



الباب الخامس

المركبات الأروماتية

الباب الخامس

" المركبات الأروماتية "

" Aromatic compounds "

كان كيكولية أول من شخص أن المركبات الأروماتية جميعها تحتوي علي وحدات مكونة من ستة ذرات كربون وتحفظ هذه الوحدات بكيانها واستقرارها خلال معظم التفاعلات الكيميائية . ومع تقدم الزمن . تبين من خلال الدراسات والبحوث أن لهذه المركبات علاقة بتركيب البنزين . لذا أصبح اصطلاح " الأروماتية " يطلق علي البنزين ومشتقاته (البنزنويد) (Benzenoids) وهذه المركبات حلقية ولكنها تختلف في صفاتها عن المركبات الحلقية الأليفاتية .

البنزين :-

البنزين له الصيغة الجزيئية C_6H_6 وقد أوضحت الدراسات الأولية أن جزيئة البنزين غير مشبعة . ولأنها غير مشبعة فإننا نتوقع أن تعاني تفاعلات الإضافة ، كإضافة البروم مثلاً ، الا أن جزيئة البنزين لا تتفاعل مع البروم في رابع كلوريد الكربون ولا يزيل لون البروم . وحتى إضافة الهيدروجين لا تتم تحت الظروف الا بوجود محفز مثل النيكل .

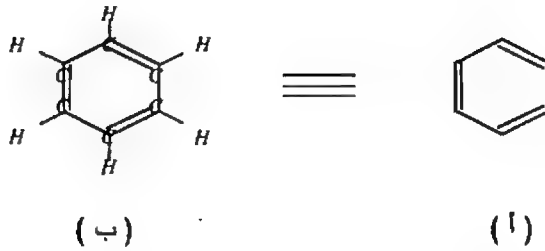
غير أن البنزين يتفاعل مع البروم بوجود حامض لويس مثلاً $FeBr_3$ كعامل مساعد حيث تحل ذرة البروم محل ذرة هيدروجين في جزيئة البنزين مع انبعاث HBr . ونتيجة لهذا التفاعل يحصل مشتق واحد للبنزين احادي البروم هو البرومو بنزين ، ولا يحصل خليط من مشتقات البنزين احادي البروم . ويدل هذا أما علي وجود ذرة هيدروجين واحدة في جزيئة البنزين يمكن استبدالها أو أن جميع ذرات الهيدروجين المرتبطة بالحلقة متكافئة من حيث الموقع والفعالية وإن استبدال أي منها يعطي نفس المشتق . وللتوصل الي الاستنتاج الصحيح يجب فهم تركيب جزيئة البنزين أولاً :

تركيب البنزين :-

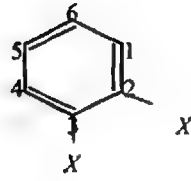
ان تحليل العناصر يدل علي أن الصيغة الجزيئية للبنزين هي C_6H_6 . وهذه الصيغة تختلف عن صيغة السايكلوهكسان C_6H_{12} (الألكان ذو الحلقة السادسة) . ويظهر ان الفرق في عدد ذرات الهيدروجين هو (6) ويتوقع من هذا الاستنتاج ان البنزين يجب أن يدخل تفاعلات الإضافة المعروفة للمركبات غير المشبعة دون أي صعوبة الا أن الحقيقة هي عكس ذلك .

ان مقاومة البنزين دخول تفاعلات الإضافة الخاصة بالألكينات ودخوله تفاعلات التعويض الأيونية واستقراره العالي كلها تؤلف الخاصية الأروماتية التي يتمتع بها البنزين ومشتقاته .

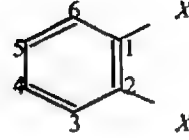
وقد اقترح كيكلية التركيب الحلقي للبنزين حيث تكون ذرات الكربون في حلقة سداسية وترتبط مع بعضها بروابط منفردة ومزدوجة متبادلة وتكون لكل ذرة كربون ذرة هيدروجين مرتبطة بها . ان هذا التركيب الحلقي المقترح من قبل كيكلية يجيب علي بعض التساؤلات : ان ذرات الكربون الستة جميعها مرتبطة بأربعة روابط . وان كل ذرات الهيدروجين في البنزين متكافئة .



لكننا لو أمعنا النظر في الشكل (ب) لوجدنا أن الروابط المزدوجة هي بين ذرات الكربون 1 ، 2 و 3 ، 4 و 5 ، 6 . والروابط المفردة هي بين ذرات الكربون 2 ، 3 و 4 ، 5 و 6 ، 1 . ماذا يعني لنا هذا التركيب الثابت للروابط . أننا لو استبدلنا ذرتي هيدروجين علي ذرة الكربون - 1 وذرة الكربون - 2 لحصلنا علي الأيزومر (ج) يختلف عن الأيزومر الناتج عن استبدال ذرتي هيدروجين علي ذرة الكربون - 2 وذرة الكربون - 3 (د) .



(د)



(ج)

الروابط المزدوجة في الأيزومر (ج) هي بين ذرتي الكربون اللتين تحمّلان (X) .
أما في الأيزومر (د) فإن ذرتي الكربون هاتين تربطهما رابطة منفردة . وبسبب هذا
التصور أقترح كيكولية ان للبنزين صيغتين وأن هاتين الصيغتين في حالة توازن
مستمر - لا يمكن فصل الواحدة عن الأخرى .



وعلى الرغم من أن إضافة هذا المقترح من قبل كيكولية قد أجاب على التساؤلات .
فإننا ندرك في الوقت الحاضر بأنه لا توجد للبنزين صيغتان أصلاً . إلا ان المعنيين في
الكيمياء مازالوا يستعملون صيغة كيكولية لأسباب عملية وهي مفضلة على جميع
التركيب المقترحة الأخرى للبنزين .



صيغة كلاوس



صيغة لاتبرغ



صيغة ديور

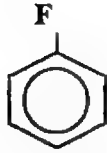


صيغة ثيل

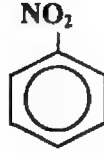


تسمية مشتقات البنزين :-

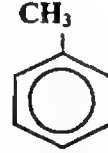
تستعمل طريقتان في تسمية مشتقات البنزين أحادية التعويض في معظم المركبات يكون البنزين الاسم الأم يسمى المشتق عندئذ بإلحاق اسم البنزين باسم المجموعة المعوضة كما في :



فلوروبنزين

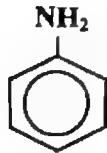


نيترو بنزين

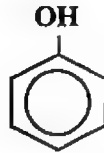


مثيل بنزين

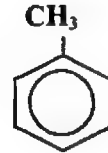
ولبعض المركبات أسماء خاصة تشمل المجموعة المعوضة والبنزين معاً ، مثل الميثيل بنزين الذي غالباً ما يسمى طولوين (Toluene) ، والهيدروكسي بنزين الذي يسمى بالفينول (Phenol) والأمينو بنزين الذي يسمى بالأنيلين (Aniline) .



أنيلين

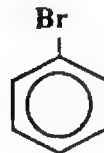
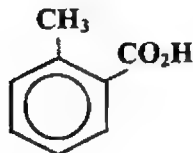


فينول

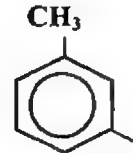


طولوين

أما في حالة مشتقات البنزين ثنائية التعويض فيجب أن نشير في تسمية المركب الي الموقع النسبي للمجموعتين المعوضتين . توجد ثلاث أيزومرات لمشتقات البنزين ثنائية التعويض . ويثار لها بـ أورثو (Ortho) ، ميـا (meta) وبارا (Para) وتختصر الي (P^- , m^- , O^-) . ومن هذه المركبات .

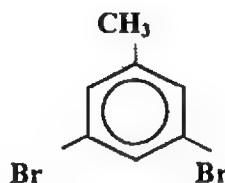
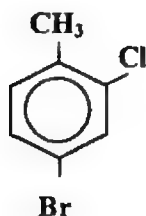


Br

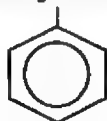


Br

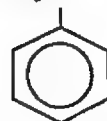
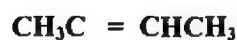
اما اذا كانت هناك أكثر من مجموعتين معوضتين فتستعمل في هذه الحالة الأرقام لتعيين مواقع المجاميع . كما في الأمثلة :



وفي حالات أخرى تعتبر مجموعة الفينيل (فنيل) مجموعة معوضة علي سلسلة الكربون الأليفاتي :

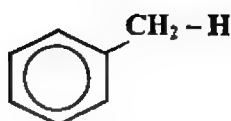


2-مethyl - 4 - فنيل هكسان

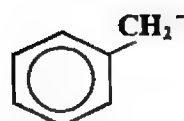


2- فنيل - 2 بيوتين

ويمكن استعمال أحدي الرموز التالية بدلاً من رسم حلقة البنزين Ph^- أو O^- أو C_6H_5 لمجموعة الفينيل أما مجموعة البنزيل فيقصد بها المجموعة المشتقة من الطولوين .



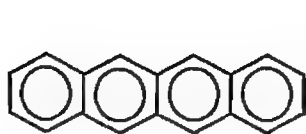
طولوين



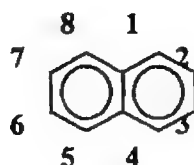
شق البنزيل

المركبات الأروماتية المحتوية على أكثر من حلقة :

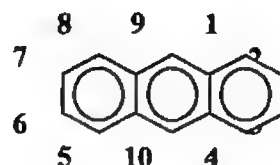
1- هذه المجموعة من المركبات الأروماتية متعددة الحلقات المتجانسة .



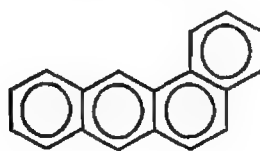
نفثاسين
naphthalene



نفثالين
naphthalene

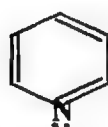


انثراسين
anthracene



بنزو و [أ] انثراسين
Benzo-[A] anthracene

2- توجد مركبات أروماتية في الطبيعة تحتوي حلقتها أيضاً على عنصر آخر غير الكربون وتسمى هذه المركبات " بالحلقية غير المتجانسة " وفي أدناه بعض الأمثلة :



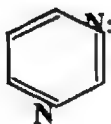
بريدين
Pyridine



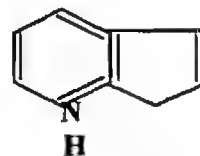
بيروول
Pyrrole



فيوران
Furan



برميدين
Pyrimidine



أندول
Indole

التفاعلات الأروماتية (تفاعلات التعويض الباعثة عن الألكترونات) :

تمتاز التفاعلات الأروماتية بأنها تفاعلات تعويض . ويتم بوجود كواشف باعثة عن الألكترونات . لذلك تسمى هذه التفاعلات بـ " تفاعلات تعويض باعثة عن الألكترونات " . ويمكن توضيح ذلك بالتفاعل العام التالي :



حيث E^+ يمثل كاشف باحث عن الألكترونات وبواسطة تفاعلات التعويض الباعثة عن الألكترونات يمكن تحضير مشتقات البنزين المعوضة التي لا يمكن الحصول عليها بطريقة أخرى وفي هذا الفصل سوف نحاول شرح التفاعلات التي من خلالها يمكن إدخال :

- 1- مجموعة نيترو (NO_2) وتسمى بتفاعلات النيترة .
 - 2- مجموعة الهالوجين (X) وتسمى بتفاعلات الهلجنة .
 - 3- مجموعة حامض سلفونيك (SO_3H) وتسمى بتفاعلات السلفنة .
 - 4- مجموعة الكيل (R) وتسمى بتفاعلات الألكلة .
 - 5- مجموعة أسيل (RCO) وتسمى بتفاعلات الأسيلة .
- كل هذه التفاعلات تتطلب مهاجمة كاشف باحث عن الألكترونات لحلقة البنزين . وسوف ندرس كل تفاعل علي حدة ونوضح ميكانيكيته .

أ- الهلجنة :-

سبق وأن تكلمنا عن تفاعلات الألكينات مع البروم . ويحدث هذا التفاعل بسرعة وفي درجات حرارة منخفضة حيث يضاف البروم الي الألكين . ان هذا التفاعل طارد للحرارة وذلك لأن حصول رابطتي كربون - بروم مصحوب بانبعث طاقة أكبر من الطاقة اللازمة لكسر رابطة بروم وفتح رابطة π وعلي العكس

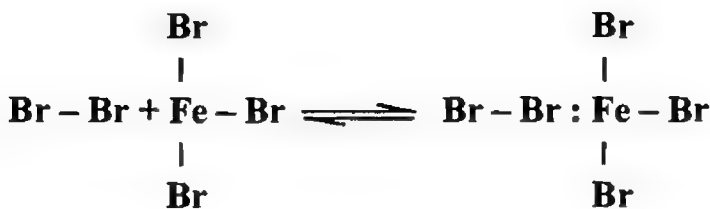
فإن إضافة جزيئة بروم الي الرابطة المزدوجة من حلقة بنزين يكون مصحوباً بامتصاص طاقة :-



ان البروم لا يتفاعل مع البنزين تحت نفس الظروف المستعملة في تفاعلاته مع الألكينات . ولكن عند إضافة أحد حوامض لويس الملائمة مثل بروميد الحديد يحدث التفاعل ويكون الناتج إحلال ذرة بروم محل ذرة هيدروجين في حلقة البنزين بدلاً من تفاعل الإضافة المتوقعة :



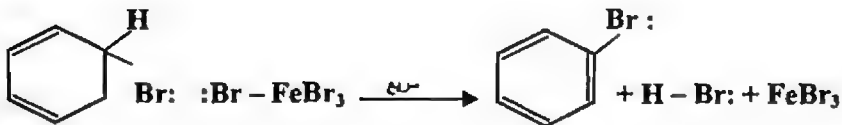
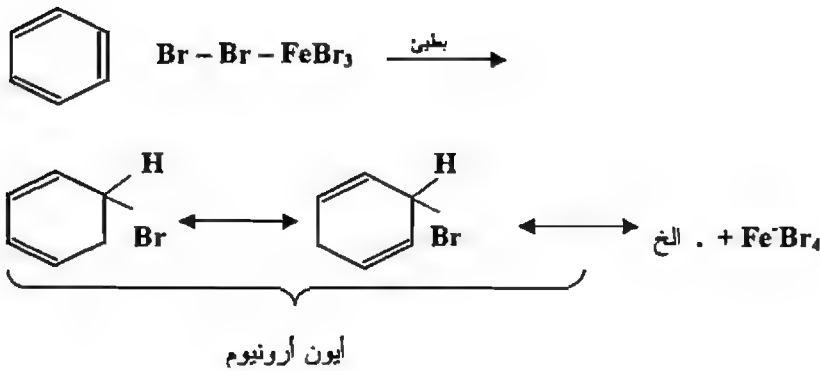
وهذا التفاعل طارد للحرارة أيضاً . ان وجود حامض لويس كمحفز يساعد علي سحب أيون البروميد السالب بقوة من جزيئة البروم تاركاً أيون البروميوم الموجب (Br^+) أو ما يسمى بالكاشف الباحث عن الإلكترونات



ان الناتج الوسطي من تفاعل أيون البروميوم مع البنزين هو كربوكاتيوم متبادل (Conjugated cation) . ولهذا الأيون شكل فراغي حلقي مسطح تكون فيه ذرة الكربون الحاملة لذرة البروم المشبعة (كربون رباعي السطوح) مرتبطة مع بقية

ذرات الكربون الخمسة لحلقة البنزين حيث تنتشر الشحنة الموجبة وبذلك يكتسب هذا الكاتيون استقراراً كما يتضح :

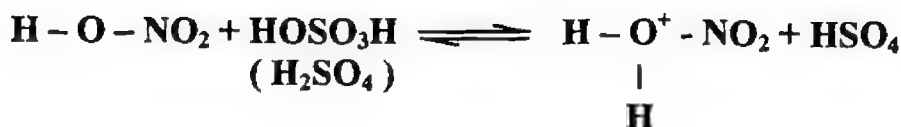
والخطوة التالية بعد تكون الناتج الوسيطى (الأيوني) هو فقدان بروتون (نزع بروتون من أيون الكربوكاتيون) لكي تسترجع التفاعل نظام π المستقر (اللاموقعية - الصفة الأروماتية) وتكون محصلة التفاعل ناتج يتم فيه تعويض احدي بروتونات الحلقة بذرة هالوجين = بروم (بدلاً من تفاعل الإضافة المتوقع في أنظمة π) . ويساعد في نزع البروتون وجود أيون FBr_4^- السالب . ويمكن أن تلخص خطوات التفاعل بـ :



ب- النيترة (Nitration) :-

يتفاعل البنزين مع مزيج من حامض النيتريك وحامض الكبريتيك المركزين حيث يتكون النيتروبنزين . وتتضمن ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية :-

1- تكوين أيون النيترونيوم (Nitronium ion) NO_2^+ (كاشف باحث عن الالكترونات) .



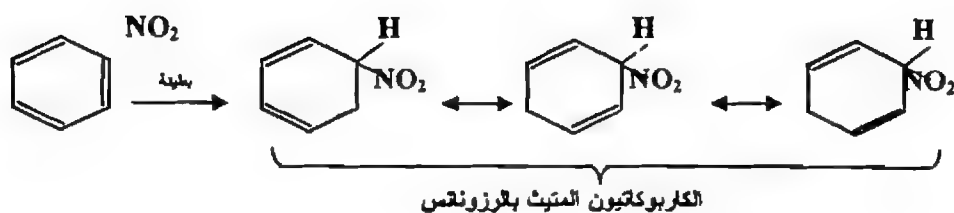
ويمكن تلخيص المعادلتين بـ



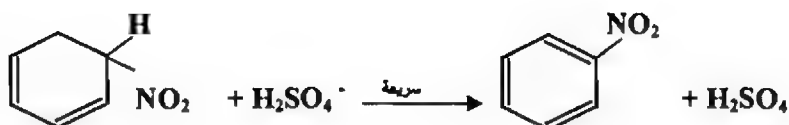
ان ايون النيترونيوم يشبه جزئية ثاني أكسيد الكربون حيث تكون الجزئية خطية (مسطحة) ويعتبر كاشف باحث عن الإلكترونات قوياً .



2- يتفاعل أيون النيترونيوم مع البنزين وكوناً الكربوكاتيون :



3- استخلاص بروتون من أيون الكربوكاتيون (بنناداينيل) بواسطة القاعدة HSO_4^- ويتكون المركب نيتروبنزين .



ج-السلفنة (Sulfonation) :-

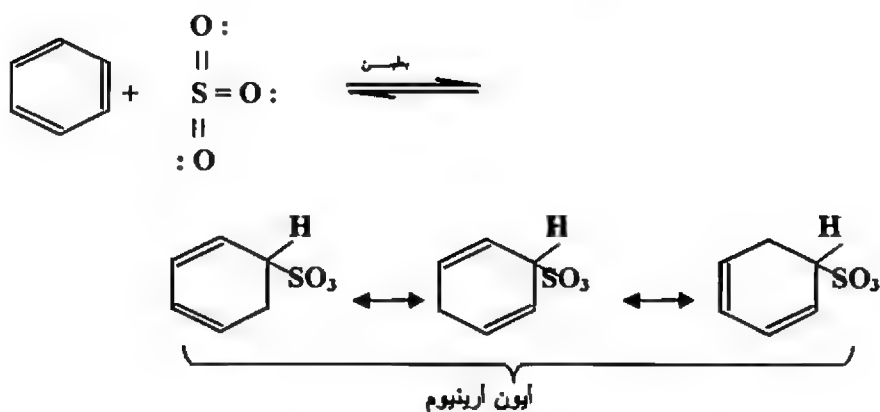
يتفاعل البنزين مع حامض الكبريتيك الداخن في درجة حرارة الغرفة معطياً حامض البنزين سلفونيك . ان حامض الكبريتيك الداخن يحتوي علي ثالث أكسيد الكبريت (SO_3) .

ويمكن لتفاعل السلفنة أن يحدث في حامض الكبريتيك المركز الا أن التفاعل يكون أبطأ . كما رأينا في تفاعل النيترة فإن تفاعل السلفنة يتم بخطوات يمكن تلخيصها كالآتي :

1- (في حالة استعمال حامض الكبريتيك المركز فقط) .



2- ويحدث التفاعل التالي بين ثالث أكسيد الكبريت والبنزين .



3- ثم انتقال بروتون من الكربوكاتيون الي القاعدة HSO_4^-



4- يتم تبادل بين القاعدة السلفونات وحامض الهيدروكسونيوم (H_3O^+) .



جميع خطوات عكسية وتصل حالة إتزان . أي أننا عند كتابة معادلات تفاعل البنزين أو مشتقاته مع حامض الكبريتيك يجب أن نشير الي حالة الإتزان في معادلة التفاعل .



ويعني ذلك انه يمكن تحرير البنزين من حامض البنزين سلفونيك في تفاعل عكسي . ويتحقق ذلك بمعادلة خامض السلفونيك مع حامض الكبريتيك المخفف وإمرار بخار خلال مزيج التفاعل باستمرار (في مثل هذه الظروف وجود كمية كبيرة من الماء ينزاح الإتزان الي جانب الأيسر من التفاعل ويتحرر البنزين .

د- الألكلة : (تفاعل فريدل - كرافتس) :-

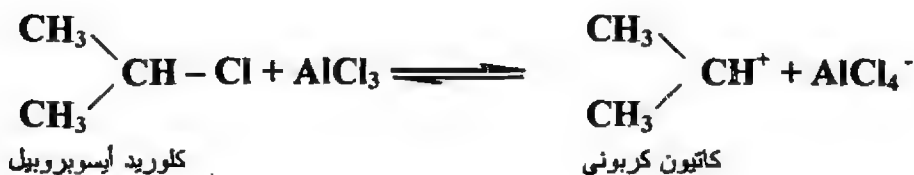
Fridel-Crafts alkylation reaction :-

ان تفاعلات فريدل - كرافتس هي تفاعلات تعويض باحث عن الألكترونات حيث يكون الكاشف الباحث عن الالكترونات أيون الألكيل كاربونيوم (كاربوكاتيون) أو أيون الأسيليوم RCO^+ والذي سيأتي نكره في تفاعل الأسيلة وبإتباع هذا التفاعل يمكننا مشتقات الألكيل ومشتقات الأسيل للبنزين .



وتتضمن ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية :-

1- يتم تكوين الألكيل كاربونيوم بمساعدة هاليد الألومونيوم أو هاليد البورون .



2- مهاجمة أيون الألكيل كاربونيوم حلقة البنزين وتكوين أيون كاربونيوم آخر مثبت الرزونانس .



3- سحب بروتون من أيون الكاربونيوم الوسيطى من قبل القاعدة AlCl_4^-



ويعتمد تكوين الكاربوكاتيون الوسيطى علي نوع هاليد الألكيل المستعمل . فمركبات هاليدات الألكيل الأولية لا تكون أيون كاربونيوم بسهولة . ومن المعتقد أن حامض

لويس يكون معقداً مستقطباً مع هاليد الألكيل الأولي تزداد فيه سعة ذرة الكربون في البحث عن الإلكترونات :



أما في حالة استعمال هاليدات الكيل الثانوية أو الثالثة فإن تكوين أيون الكربونيوم أسهل.

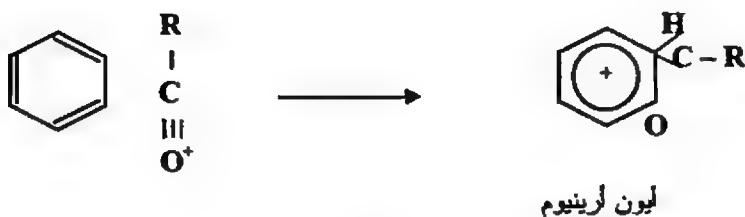
هـ - الأسيلة : (تفاعل فريدل - كرافتس)

Friedel-Crafts acylation :-

يتضمن تفاعل الأسيلة إحلال مجموعة أسيل في حلقة البنزين . ان مجموعة الكربونيل تكون قاعدية . ويمكنها تكوين معقد مع حامض لويس قوي مثيل كلوريد الألومنيوم .



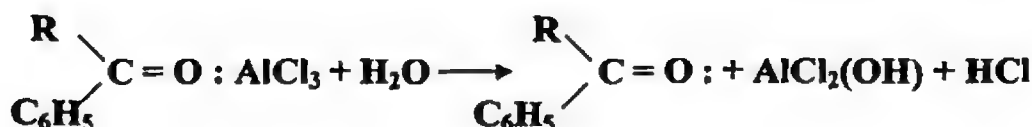
وتكون الخطوة الثانية في التفاعل هي الخطوة المحددة البطيئة وهي مهاجمة أيون الأسيليوم للحلقة الأروماتية وتكوين أيون كاربونيوم آخر .



أما الخطوة الثالثة فهي لفظ بروتون من أيون الكربونيوم هذا واستعادة النظام الأروماتي للحلقة .



وكما يظهر ان خطوات تفاعل الأسيلة مشابهة تماماً لخطوات التفاعل الباحثة عن الالكترونات الأخرى ويكون الناتج النهائي في هذا التفاعل كيتوناً أروماتياً . وبسبب ارتباط مجموعة الكربونيل بحلقة البنزين يصبح له مركز قاعدي . لذلك يتكون معقد مع كلوريد الألمونيوم . كناتج نهائي في تفاعلات الأسيلة . ولكن خلال عمليات فصل المادة يتحطم هذا المعقد بفعل الماء .

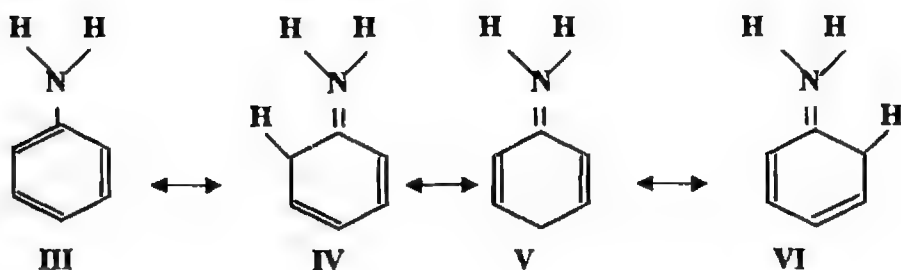


تأثير المجاميع المعوضة (الفاعلية والتوجيه) :

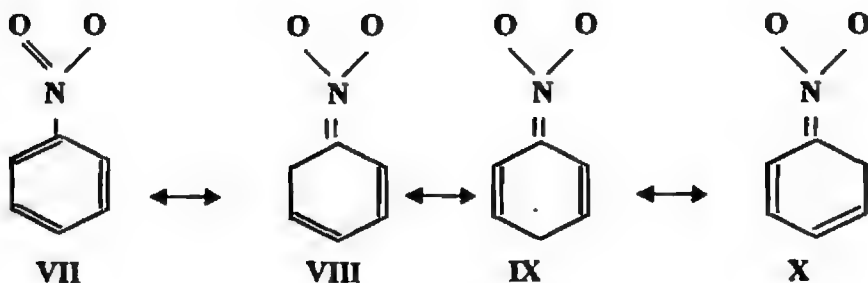
أ- شرح التوجيه استناداً الى توزيع الشحنة :

يعتمد توزيع الشحنة في مشتقات البنزين على تأثير قطبية المجموعة المعوضة . فعندما تكون المجموعة الموجودة فعلاً على حلقة البنزين هي

R, N, H_2^-, RO^-, HO^- فإن الكاشف الباحث عن الالكترونات المهاجمة تحل الموقع أورثو الباراً بالنسبة لتلك المجموعة . ان الصفة المشتركة بين هذه المجاميع هو أن الذرة المرتبطة فيها مباشرة بالحلقة تحتوي علي الأقل مزدوج الكتروني غير مشترك يستطيع الإشتراك في رزونانس مع الحلقة الأروماتية مما يؤدي الي زيادة الكثافة الألكترونية في الموقعين أورثو والبار



ان الأشكال (VI , IV) تمثل التراكيب الرزومائية الواهبة للأنيلين . ويظهر من هذه التراكيب ان أعلى تركيز للشحنة السالبة هو في مواقع الأورثو والبارا . لذا فإن الكاشف الباحث عن الالكترونات سيهاجم بطبيعة الحال واحداً من هذه المواقع أو أكثر . حيث يحصل الارتباط . ونظراً لزيادة تركيز الكثافة الألكترونية في المواقع الأورثو والبارا فإن وجود المجموعة المعوضة هذه علي حلقة البنزين قد ساهم في زيادة فعالية الحلقة ، أي انها سهلت تفاعلات التعويض بوجودها .

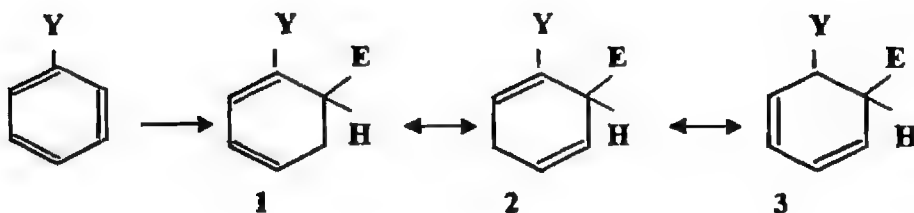


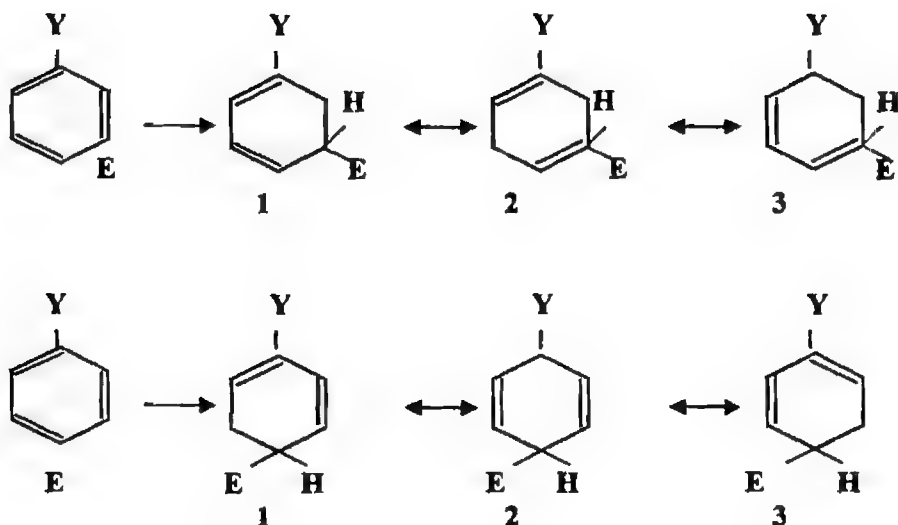
وعندما تكون المجموعة المعوضة علي الحلقة هي أحدي هذه المجاميع : CHO , $-\text{SO}_3\text{H}$, NO_2 . فإن تأثيرها علي تفاعل التعويض الباحث عن الألكترونات هو توجيه الكاشف المهاجم نحو موقع المينا . وتحتوي هذه المجاميع علي الأقل علي ذرة ساحبة للألكترونات تستطيع سحب الكثافة الإلكترونية من الحلقة عن طريق التأثير الحاث أو عن طريق الرزونانس ولذلك نقل الكثافة الإلكترونية في موقعي الأورثو والبارا وتسهل التعويض في الموقع المينا .

ويظهر من التراكيب الواهبة للنترو بنزين (X - IX) ان الحلقة تحتوي علي شحنة موجبة في الموقعين الآخرين من هذه الحالة يكون نسبياً أعلى كثافة الكترونية : لذا فإن المجاميع هذه توجه الكاشف الباحث عن الإلكترونات الي الموقع المينا . ان الكثافة الإلكترونية العالية نسبياً في الموقع مينا هي نتيجة تأثير المجموعة إضافية في سحب الإلكترونات عن الموقعين الأورثو والبارا وليس بسبب إكتساب الكترونات إضافة في هذا الموقع ، مما يقلل من فعالية الحلقة بصورة عامة . لذا فإن المجاميع المعوضة من هذا النوع الموجه للموقع مينا تؤدي الي خفض فعالية حلقة البنزين . أي أن تفاعلات التعويض تكون أصعب (أبطأ) بوجودها .

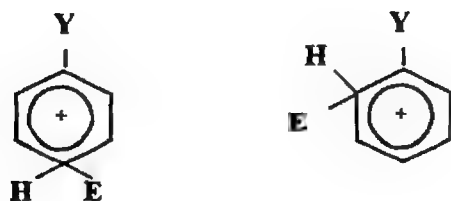
ب- شرح التوجيه معتمداً علي استقرار أيون الكربونيوم (معقد σ) :-

لنأخذ المركب (XI) حيث Y يمثل مجموعة معوضة علي حلقة البنزين . عند تفاعل (XI) مع كاشف باحث عن الألكترونات (E) تتكون عدة أيونات كربونيوم كنواتج وسيطة إعتقاداً علي هجوم الكاشف علي المواقع أورثو أو بارا أو مينا .

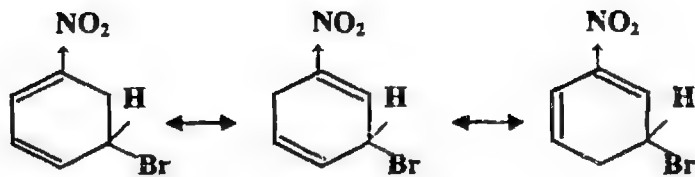




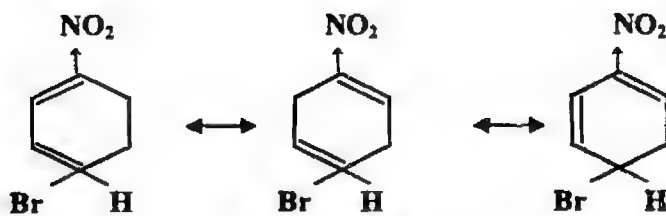
فإن كانت المجموعة (Y) واهية للإلكترونات (NH_2^-) فإن الشحنة الموجبة في (3 أ) و (1 ج) تصبح أكثر انتشاراً بسبب دخول Y في رزونانس مع الحلقة وحملها شحنة موجبة في حالة ناتج الأورثو والبارا الوسيطيين . ولذلك يكون ناتج الأورثو والبارا الوسيطيين أكثر استقراراً من ناتج المينا الوسيط والمجموعة Y توجه نحو الأورثو والبارا .



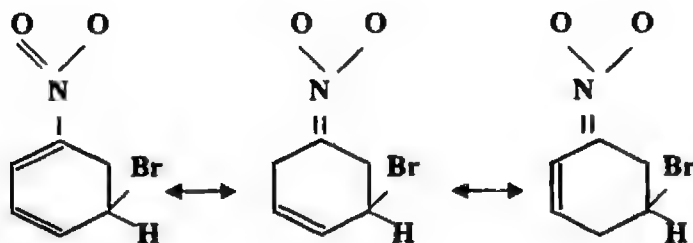
أما إذا كانت المجموعة (Y) ساحبة للإلكترونات (مثل CN^-) ففي هذه الحالة يكون ناتج المينا الوسيط (ب) أكثر استقراراً من ناتجي الأورثو والبارا الوسيطيين لأن التركيبين (1 ج) و (3 أ) لم تعد مهمة بسبب وجود شحنتين موجبتين علي نرتين متجاورتين فيهما (كما هو الحال في 3 أ و 1 ج) وبالتالي فإن أيون الكربونيوم الوسيط يكون أكثر استقراراً . لنأخذ المثال التالي : هلجنة النيتروبنزين بالبروم . كما ذكرنا سابقاً توجد ثلاثة نواتج وسطية نتيجة مهاجمة الكاشف الباحث عن الألكترولونات (Br^+) .



هجوم بارا



غير ثابت الي حد كبير



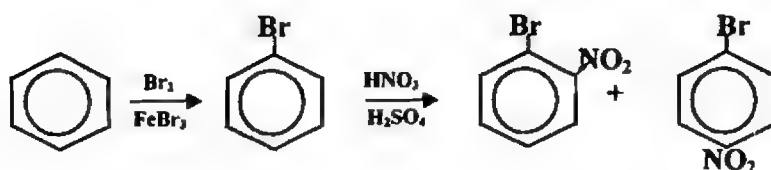
ففي ناتجي الأورثو والبارا الوسيطيين لا تكون مهمة التراكيب الرزونانية التي تحمل فيها ذرة نتروجين مجموعة النتروجين وذرة الكربون التي تحمل مجموعة النتروشحنة موجبة . لذا فإن مثل هذه التراكيب لا تهب الي أيون الكربونيوم بسبب طاقتها العالية . أما في حالة ناتج الميتا الوسيطى فلا يمكن كتابة تراكيب رزونانية مثل هذه . لذا فإن ناتج الميتا الوسيطى أكثر استقراراً من ناتج الأورثو والبارا الوسيطيين في هذه الحالة . وعلى هذا الأساس فإن مجموعة النترو توجه نحو الميتا .

بعض التطبيقات لتفاعلات التعويض الباعثة عن الألكترونات :

نوضح الأمثلة كيفية اختيار الخطوات الصحيحة في الوصول الي المركب المراد تحضيره .

لنأخذ مثلاً اننا نود الحصول علي المركب أورثو - برومو نيتروبنزين .

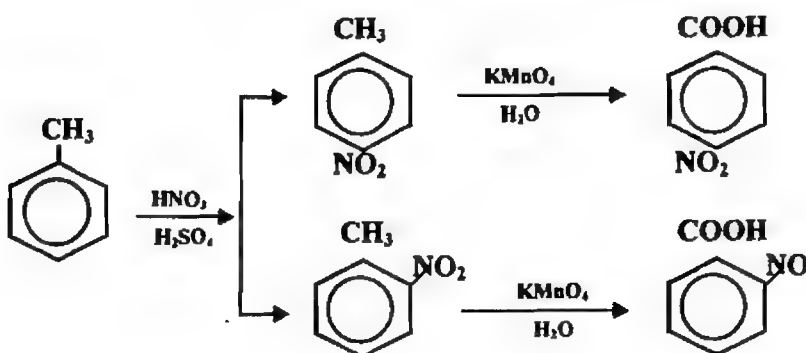
بما أن ذرة البروم موجهة نحو الأورثو - والبارا فإننا نبدأ بتفاعل إدخال ذرة بروم للحلقة (البنزين) أولاً .



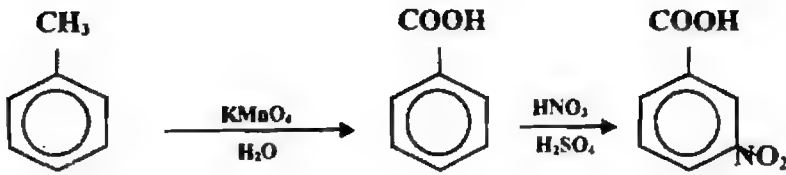
ويمكن فصل المشتقين الناتجين عن بعضهما بواسطة التقطير التجزيئي . فلو أجرينا تفاعل النترنة أولاً لحصلنا علي الناتج النهائي ميتابرو ونيتروبنزين .

مثال آخر :

في تحضير أحماض ميتا وبارا وأورثو - نيتروبنزوين فإننا نبدأ من الطولوين لتحضير حامضي بارا وأورثونيتروبنزوين . وذلك بنيترة الطولوين أولاً ومن ثم أكسدة مجموعة الميثيل .

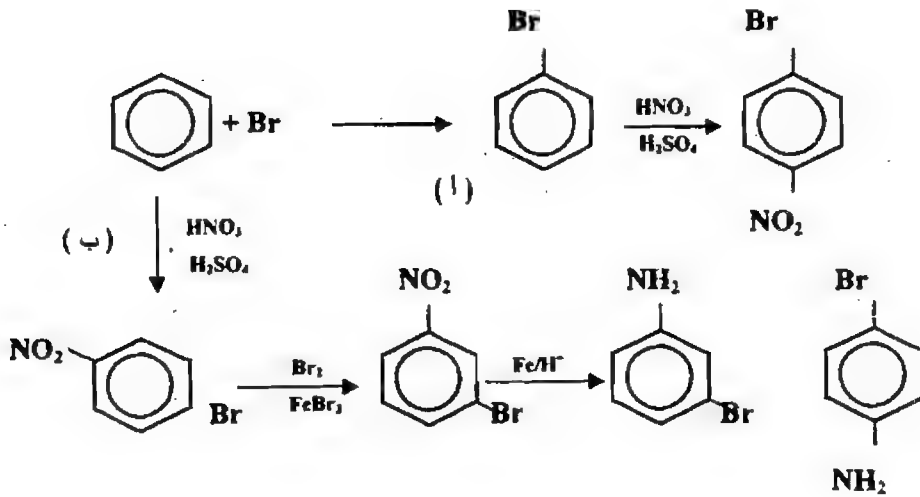


أما حامض الميتا بيتروبنزويك فإنه يحضر حسب الخطوات التالية (لاحظ أولوية تفاعل الأكسدة هنا) .



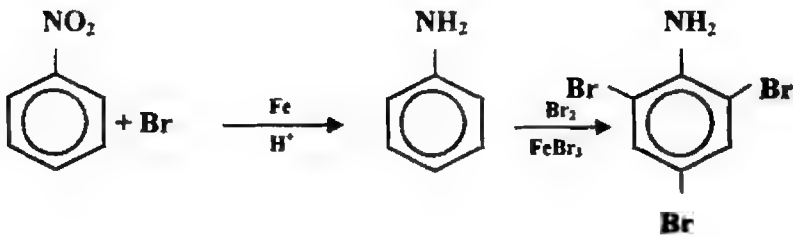
مثال :

يتطلب تحضير بارا بروموانيلين ادخال مجموعة أمين وذرة بروم على حلقة البنزين ويمكن في هذه الحالة هلجنة البنزين بالبروم أولاً ومن ثم نيترة الناتج وأخيراً اختزال مجموعة النيترو الى الأمين بواسطة برادة الحديد وحامض (المسلك أ) .



أما اذا أجرينا التفاعل بعكس الخطوات السابقة فإن الناتج النهائية يكون ميتا - بروموانيلين (المسلك ب) .

ويمكن ان تختزل مجموعة النيترو الي الأمين قبل القيام بتفاعل الهلجنة . الا أن الأتلين
 للنتج يكون فعالاً جداً تجاه تفاعلات التعويض الباعثة عن الالكترونات .
 وبذلك تدخل أكثر من ذرة بروم واحدة في تركيب الناتج النهائي (2 ، 4 ، 5 - ثلاثي
 بروموانلين) :



الأسئلة

1- أكتب الصيغة التركيبية للمركبات التالية :

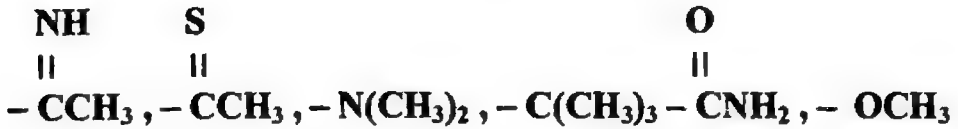
أ- 2 ، 4 ، 6 ثلاثي فلورو بنزين .

ب- بارا - نيترو أنيل بنزين .

ج- بارا - كلورونيتروبنزين .

د- ثنائي فنيل ميثال .

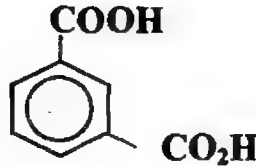
2- بين أي من المجاميع التالية ساحبة وأي منها واهبة للإلكترونات .



3- شبهان تركيبان (أيزومران) لهما الصيغة C_8H_{10} الشبه (أ) يتأكسد بواسطة

برمنجنات البوتاسيوم الي حامض البنزويك أما الشبيه الثاني (ب) فإنه يتأكسد

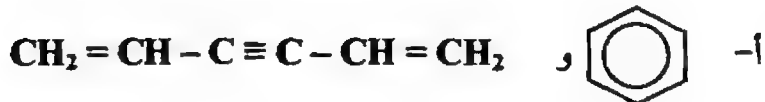
الي حامض ميتافثاليك .



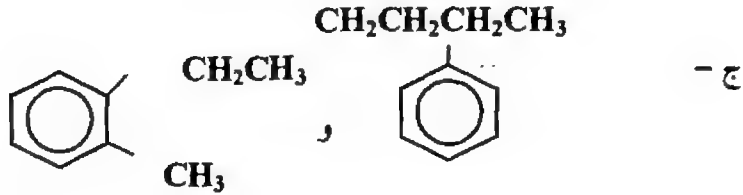
شخص الشبهين الجزئين (أ) و (ب)

4- وضح كيف يمكنك التمييز بين ازواج المركبات التالية :

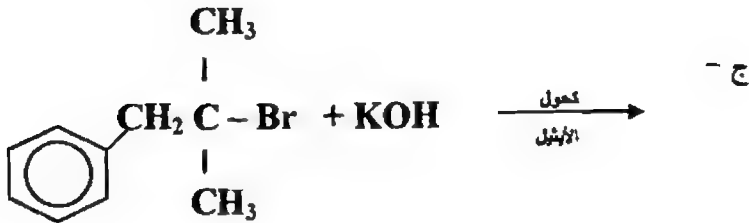
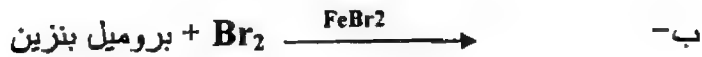
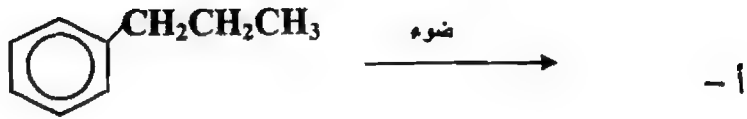
(قد تحتاج الي أكثر من تفاعل كيميائي لكي تحقق النتيجة) :



ب- $\text{CH} = \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH}$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$



5- أكمل المعادلات التالية :



6- اكتب بمعادلات كيف تحضر المركبات التالية : مبتدئاً بالبنزين أو التولوين وأية مركبات أليفاتية ولا عضوية أخرى .

أ - بروموبنزين

د - حامض بارا - ميثيل السلفونيك

ب - حامض البنزويك

هـ - نيتروبنزين

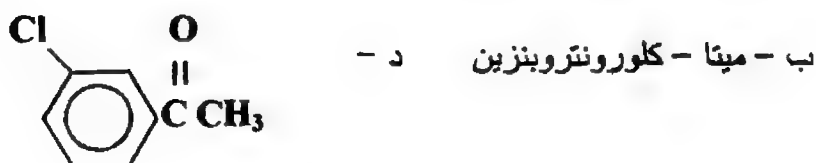
ج - إيثيل بنزين

و - ميثيل فنييل كيتون .

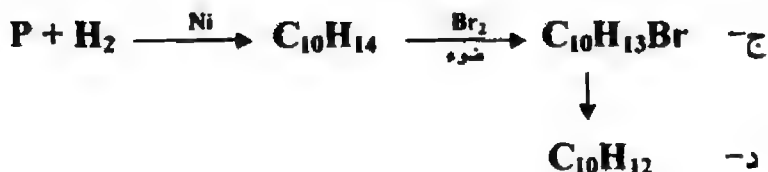
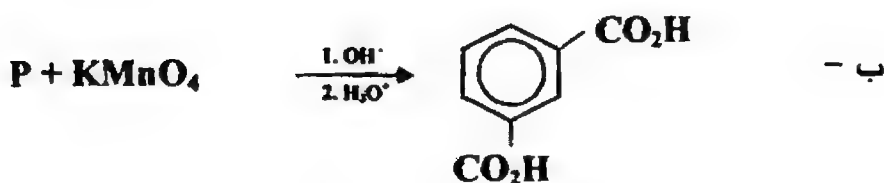
7- اشرح لماذا تكون جميع أطوال الأواصر (C - C) في البنزين وسطياً بين طول الأصرة المنفردة وطول الأصرة المزدوجة ؟

8- اكتب معادلات هلجنة كل من : سايكوهكسان ، سايكلوهكسين والبنزين مع البروم . ووضح كيف تكون هذه المركبات مختلفة .

9- اكتب معادلات تحضير المركبات التالية : مبتدءاً بالبنزين وأية مواد لا أروماتية ومواد لا عضوية أخرى :



10- المركب (P) صيغته الجزيئية $C_{10}H_{12}$. يمكننا إجراء التفاعلات التالية معه :-

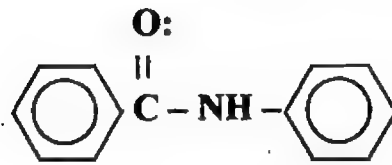


إن المركب الناتج في (د) هو شبه جزيئي (أيزومر) للمركب (p) اكتب الصيغ التركيبية للمركبين .

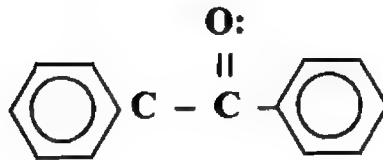
11- اكتب تراكيب (الروزانيس) لأيونات الأرينيوم الناتجة من تفاعل أثيل بنزين مع كاشف باحث عن الإلكترونات .

12- أي من الحلقتين في المركبين التاليين تتوقع أن تدخل في تفاعل التعويض الباحث عن الإلكترونات أسرع ؟ وضح ذلك مستخدماً التراكيب الرزوناتية :

أ - بنزانلايد (Benzanilide)



ب - بنزوات الفنيل (phenylbenzoate)



الباب السادس

الهاليدات الأليفاتية والأروماتية

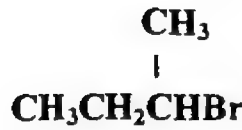
الباب السادس

" الهاليدات الأليفاتية والأروماتية "

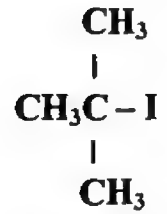
ان المركبات العضوية التي تحتوي على ذرة هالوجين أو أكثر تسمى بالهاليدات وتصنف هذه المركبات حسب ارتباط ذرة الهالوجين بمجموعة الكيل أو اريل . فمثلاً اذا كان ارتباط الهالوجين بذرة كربون ثلاثية يسمى الهاليد ثالثياً . وهكذا بالنسبة للهاليد الثانوي والأولي . أما اذا كان ارتباطهما مباشرة بالحلقة الأروماتية فتسمى بهاليدات أروماتية . وسوف نركز في دراستنا على هاليدات الألكيل أحادية الهالوجين التي لها الصيغة العامة $(C_nH_{2n+1}X)$ حيث X تمثل ذرة الهالوجين .



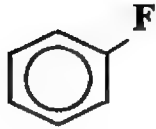
(هاليد أولي)
(كلوريد الأثيل)



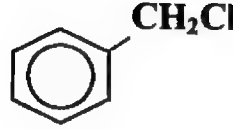
(هاليد ثانوي)
(2 بروموبوتان)



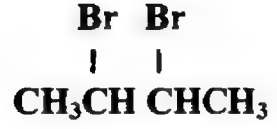
(هاليد ثلاثي)
(2 أيودو - 2 ميثيل بروبان)



(هاليد أروماتي)
(فلوروبنزيل)



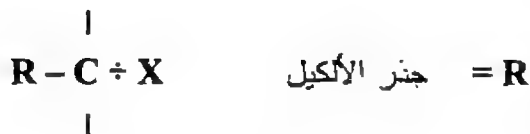
(هاليد أليفاتي)
(كلوريد البنزيل)



(ثنائي الهاليد)
(2 ، 3 ثنائي بروموبوتان)

تركيب جزيئة هاليد الألكيل :

يمكن تمثيل جزيئة هاليد الألكيل بالصيغة العامة :



ولأجل ان نفهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه المجموعة من المركبات علينا ان نقارن أولاً خواص رابطة الكربون - الهالوجين ($\begin{array}{c} | \\ \text{C} - \text{X} \\ | \end{array}$) مع خواص رابطة الكربون - الهيدروجين ($\begin{array}{c} | \\ \text{C} - \text{H} \\ | \end{array}$) في الألكانات .

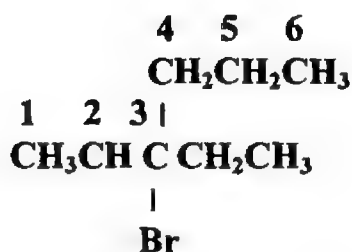


ان الصيغة العامة الأولى تمثل الألكانات وأما الثانية فهي تمثل هاليدات الألكيل . ويمكن اذا الحصول علي مركب الهاليد بتعويض ذرة الهيدروجين في الألكان بذرة هالوجين . وهاليدات الألكيل فتعتبر مركبات فعالة بفضل رابطة الكربون - الهالوجين فيها . ان اختلاف السالبية الكهربائية بين الهالوجين والكربون يؤدي الي أن يكون زوج الكترونات الرابطة أقرب الي الهالوجين من الكربون ، مما يجعل رابطة الكربون - هالوجين ($\text{C} - \text{X}$) قطبية والمركب ثنائي القطب .

وبسبب قطبية الهاليدات تكون درجات غليانها أعلى من درجات غليان الألكانات المشابهة لها في الوزن الجزيئي وتنوب في المذيبات القطبية ولكنها لا تنوب في الماء لعدم مقدرتها علي تكوين روابط هيدروجينية مع الماء .

التسمية :-

لهاليدات الألكيل البسيطة أسماء شائعة مثل كلوريد الميثيل ويوديد البيوتيل
الخ . وهي تستق من اسم مجموعة الألكيل ولفظه هاليد . أما المركبات التي لها بناء
جزيئي معقد فيتبع نظام (IUPAC) في تسميتها . وتطبق القواعد التي سبق ان
تعرفنا عليها فيما عدا اننا نختار أطول سلسلة من ذرات الكربون من ضمنها ذرة
الكربون الحاملة للهالوجين وترقم من الطرف الذي لذرة الكربون الحاملة للهالوجين أقل
رقم ويعطي ذرة الهالوجين المقطع أو اللفظة هالو (مثل : كلورو ، برومو)



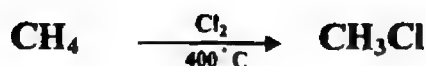
2- برومو 2 - ميثيل - 3 - أميل هكسان

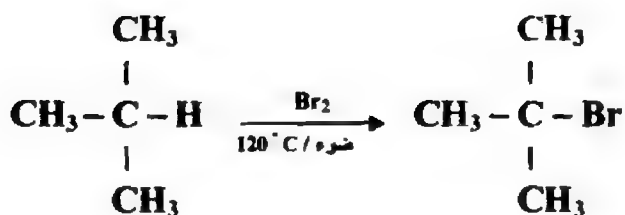
ويحتوي هذا المركب علي ذرة كربون غير متناظرة وفي مثل هذه الحالة يجب ان
يضاف اسم الند البصري (R) أو (S) لإكمال تسمية المركب .

تحضير الهاليدات :-

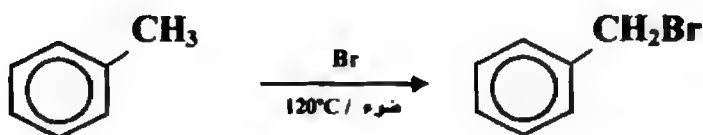
لقد سبق أن أطلعنا علي بعض طرق تحضير الهاليدات عند دراستنا لتفاعلات
الألكانات والهيدروكربونات غير المشبعة وهذه التفاعلات :

أ- ملحنة الألكانات :-

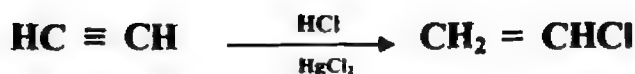
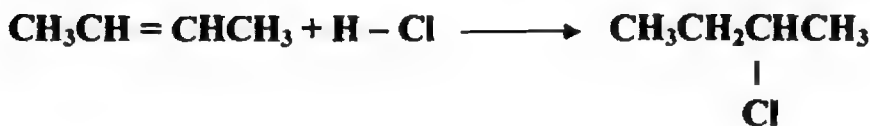




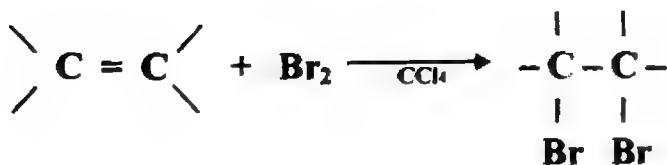
(يمكن أن يثار للضوء بالرمز h وللحرارة Δ)



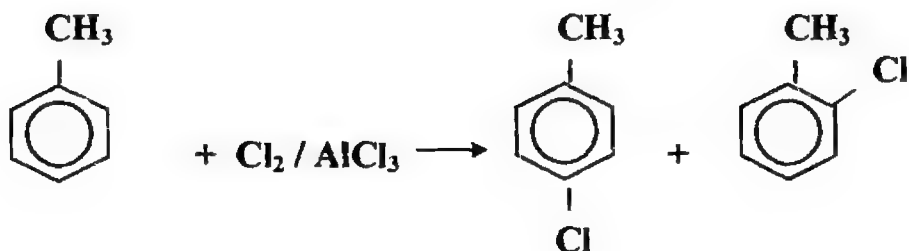
ب- إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الألكينات والألكاينات :-



ج- إضافة جزيئة هالوجين إلى الألكينات والألكاينات :-

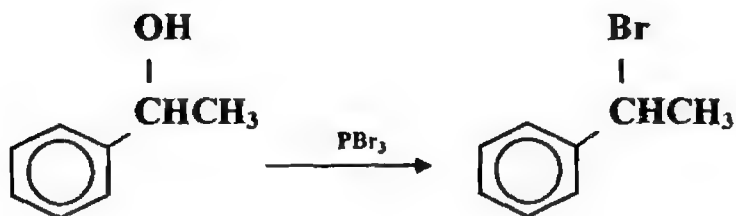
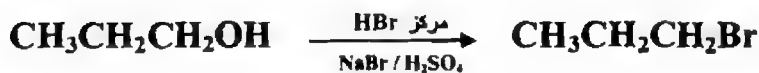
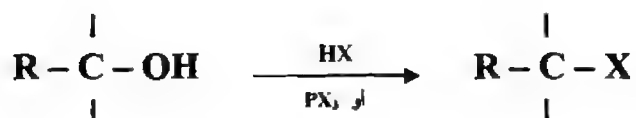


د- تفاعلات الهلجنة الباردة عن الإلكترونات :-



هـ - الهاليدات من الكحولات :

تتفاعل الكحولات مع كل من SOCl_2 , PX_3 , HX وتنتج هاليدات بمنتجات جيد وتعتبر هذه الطرق مهمة في تحضير الهاليدات .



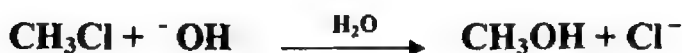
ز - تفاعل تبادل هاليد :-



يمكن بهذه الطريقة الحصول علي يوديدات الألكيل وذلك بمعاملة البروميديات أو الكلوريدات مع يوديد الصوديوم في الأسيتون فيترسب ملح بروميد الصوديوم مثلاً ويمكن فصله بالترشيح .

تفاعلات الهاليدات :-

إن استبدال الهالوجين بمجموعة أخرى في هاليدات الألكيل يعتبر واحداً من أهم التفاعلات في الكيمياء العضوية ومن هذه التفاعلات :

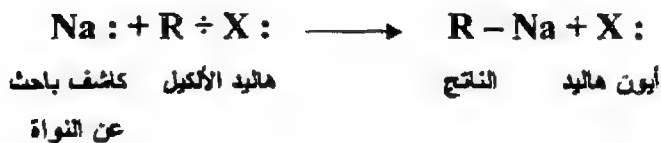


ان تفاعل بروميد الأثيل مع أيون اليوديد (I^-) بطيء نسبياً ولأجل إكمال ، التفاعل من الضروري تسخين المزيج لعدة ساعات . ويمكن قياس سرعة التفاعل بمثابة اختفاء المواد المتفاعلة أو تكون المواد الناتجة . وتتاسب سرعة التفاعل مع تركيز المادتين المتفاعلتين . وباستمرار التفاعل فإن تركيز المواد المتفاعلة يقل وسرعة التفاعل تقل تبعاً لذلك .

ويلاحظ ان هذه التفاعلات تتم عن طريق مهاجمة أيون سالب (قاعدة) ومغادرة أيون الهاليد (قاعدة أيضاً) وتسمى مثل هذه التفاعلات " بالأيونية " تعاني فيها الرابطة التساهمية ($C-X$) إنكساراً غير متجانس .

تفاعلات الإستبدال (التعويض) الباحثة عن النواة :-

يمكن تمثيل تفاعلات الإزاحة الباحثة عن النواة بالمعادلة العامة التالية :-



في مثل هذه التفاعلات يتفاعل الكاشف الباحث عن النواة مع جزيئة هاليد الألكيل حيث يحل محل ذرة الهالوجين فيه ويحدث تفاعل الإستبدال ، ومغادرة الهالوجين كأيون سالب . تسمى مثل هذه التفاعلات بتفاعل الإستبدال (التعويض) الباحثة عن النواة لأن هذه التفاعلات تنثار بوجود كاشف باحث عن النواة .

الكواشف الباحثة عن النواة :-

إن كلمة نيوكليوفيل تعني باليونانية " باحثة عن النواة " ويمكن اعتبار أي جزيئة أو أيون سالب يحتوي علي مزدوج الكتروني غير مشترك كاشف باحث عن النواة . فأيون الهيدروكسيل (HO^-) مثلاً كاشف باحث عن النواة حيث يتفاعل مع هاليد الكيل منتجاً كحولاً :



وجزيئة الماء أيضاً كاشف باحث عن النواة لوجود زوجين من الألكترونات علي ذرة الأكسجين :



ويوضح الجدول التالي الكواشف الباعثة عن النواة التي تستعمل بشكل واسع في تحضير مركبات عضوية مختلفة نتيجة تفاعلها مع هاليدات الألكيل .

الكواشف الباعثة عن النواة والمواد الناتجة من تفاعل هاليدات الألكيل معها :

الكاشف الباحث عن النواة + هاليد الألكيل	الناتج
$R : X + : Z$	$\rightarrow R : Z + : X^-$
$R : X + : OH^-$	$\rightarrow R : OH + : X^-$
$+ H_2O$	$\rightarrow R : OH$
$+ : OR^-$	$\rightarrow R : OR$
$+ ^- : C \equiv CR$	$\rightarrow R : C \equiv CR$
$+ ^\delta R^- - ^\delta M^+$	$\rightarrow R : R$
$+ : I^-$	$\rightarrow R : I$
$+ : CN^-$	$\rightarrow R : CN$
$+ RCOO : ^-$	$\rightarrow RCOO : R$
$+ : NH_3$	$\rightarrow R : NH_2$
$+ : NH_2R$	$\rightarrow R : NHR$
$+ : NHR'R$	$\rightarrow R : NR'R$
$+ : P (C_6H_5)_3$	$\rightarrow [R : P (C_6H_5)_3]^+ X^-$
$+ : SH^-$	$\rightarrow R : SH$
$+ SR^-$	$\rightarrow R : SR$
$+ ArH + AlCl_3$	$\rightarrow ArR$
$+ [CH(COOC_2H_5)_2]^-$	$\rightarrow R : CH (COOC_2H_5)_2$
$+ [CH_3COCHCOOC_2H_5]^-$	$\rightarrow CH_3COCHCOOC_2H_5$

ميكانيكية تفاعلات الاستبدال الباعثة عن النواة :

يمكننا الحصول على معلومات قيمة عن ميكانيكيات التفاعلات الكيميائية من خلال دراستنا لحركيات التفاعل : أي قياس سرعة التفاعل مع تغير تراكيز المواد المتفاعلة . ولندرس تفاعل الاستبدال (التعويض) :



ولنفرض اننا توصلنا من خلال دراستنا لهذا التفاعل ان سرعة التفاعل تتناسب مع تركيز الكاشف الباحث عن النواة وكذلك مع تركيز هاليد الألكيل . لذلك يكون من المعقول ان نفترض أنه لكي يحدث التفاعل يجب ان تصطدم جزيئات : Na^- مع جزيئات R-X . وان تتضمن الحالة الانتقالية اشتراك كلتا المادتين الكاشف الباحث عن النواة وهاليد الألكيل . وتسمى مثل هذه التفاعلات بـ (تفاعلات ثنائية الجزيئة) .

لنأخذ الآن مثالين تطبيقيين لتفاعل الإحلال الباحث عن النواة

1- تفاعل كلوريد الميثيل 2- تفاعل كلوريد البيوتيل الثلاثي . مع أيونات الهيدروكسيل ، سوف نلاحظ ان لهذين التفاعلين المتشابهين (في الناتج) لهما حركيات وميكانيكيات مختلفة . لقد وجد عند تفاعل كلوريد الميثيل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي . ان سرعة التفاعل تعتمد على تركيز كلتا المادتين المتفاعلتين

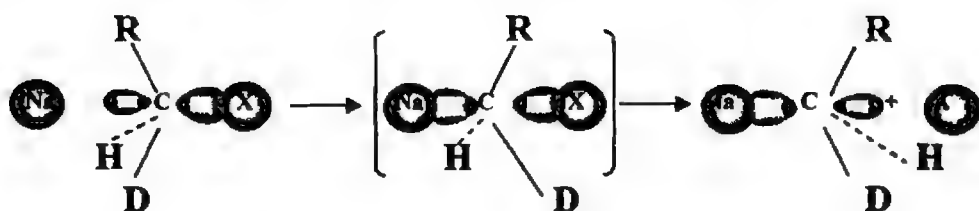


ويسمى هذا النوع من التفاعل بـ SN_2 . وهو مصطلح مختصر لـ استبدال (Substitution) نيوكليوفيلي (Nucleophilic) ثنائي الجزيئة (bimolecular)

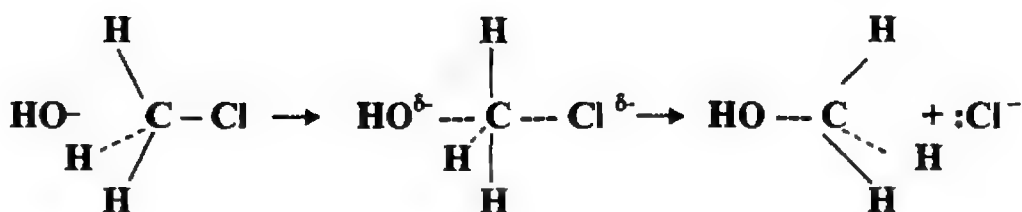
أ- ميكانيكية تفاعل SN_2 :-

ان الميكانيكية المقترحة لتفاعل SN_2 تتضمن اقتراب الكاشف النيوكليوفيلي الي الكربون المرتبط بهاليد من الجانب الخلفي : أي من الجانب المقابل لارتباط الهاليد

(المجموعة المغادرة) . فتداخل المدار المحتوي علي المزوج الالكتروني للكاشف الباحث عن النواة مع المدار المضاد للارتباط الفارغ للكربون . ومع استمرار التفاعل يقوي الارتباط بين الكاشف الباحث عن النواة وذرة الكربون بينما تضعف في نفس الوقت الرابطة بين الكربون والهالوجين (المجموعة المغادرة) . مما يدفع الهاليد بعيداً عن الكربون .



ويمكن توضيح ذلك بشكل مبسط بالمعادلة التالية :-



الحالة الانتقالية
Transitionstate

ويتم التفاعل من خلال حالة انتقالية تتضمن الميكانيكية خطوة واحدة ولا تتكون مركبات وسيطة .

وفي الحالة الانتقالية تكون المجموعتين - الكاشف المهاجم - والمجموعة المغادرة - الهاليد - مرتبطتين بشكل جزئي بالكربون المركزي وبما أن احالة الانتقالية هذه تتضمن كل من الكاشف الباحث عن النواة والهاليد فإن الميكانيكية المقترحة هذه تطابق حركيات التفاعل من الدرجة الثانية والتي تم ملاحظتها عملياً .

ب- ميكانيكية تفاعل SN_1 :-

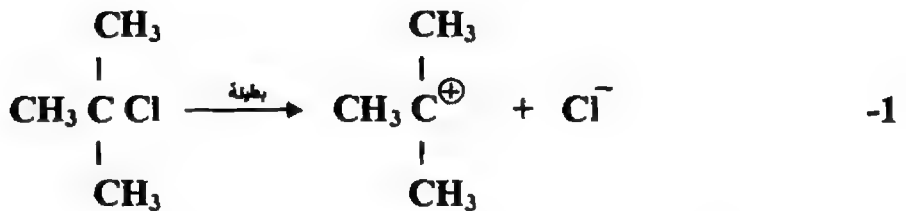
عند تفاعل كلوريد البيوتيل الثالثي مع هيدروكسيد الصوديوم فإن حركات التفاعل تختلف تماماً عن حركات تفاعل كلوريد الميثيل . ان سرعة تكوين كحول البيوتيل الثالثي لا تعتمد علي تركيز أيون الهيدروكسيد حيث يتفاعل الكلوريد الثالثي مع الماء بنفس السرعة التي يتفاعل أيون الهيدروكسيد في خطوة التفاعل الثانية . ان التفاعلات التي تعتمد حالتها الانتقالية علي جزيئة الهاليد فقط تسمى " بتفاعلات أحادية الجزيئة " ويمكن كتابة العلاقة التالية لها :

ان سرعة التفاعل تتناسب مع $[RX]$.

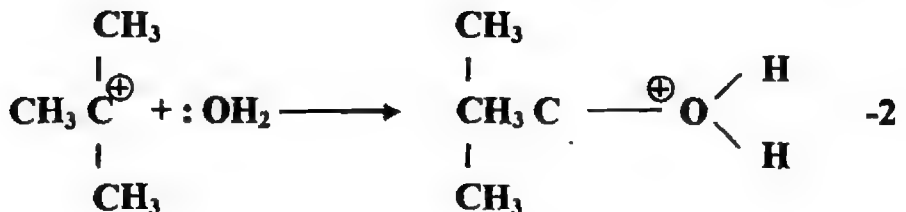


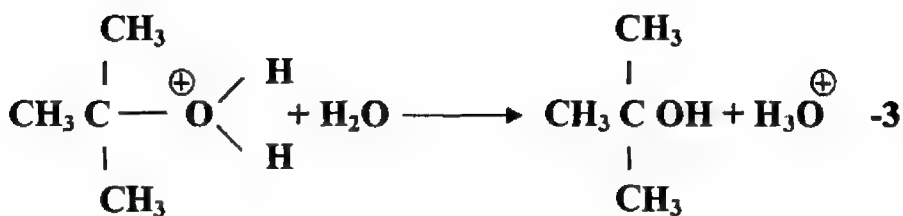
ويسمى هذا النوع من التفاعلات بـ SN_1 أي استبدال (Substitution) باحث عن النواة (Nucleophilic) أحادي الجزيئة (mono molecular) والظاهر ان ميكانيكية التفاعل تتضمن ثلاث خطوات :-

ان الخطوة الأولى هي الخطوة المحددة للسرعة . ففي هذه الخطوة تتأين جزيئة كلوريد البيوتيل الثالثي وأيون الكلوريد :



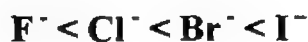
والخطوتان التاليتان تتم بسرعة :



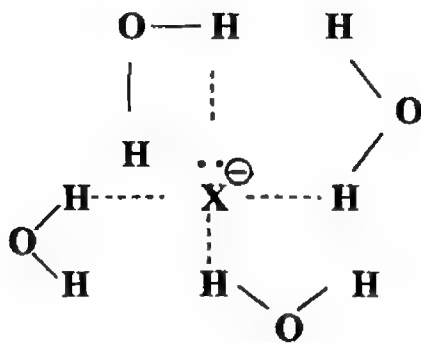
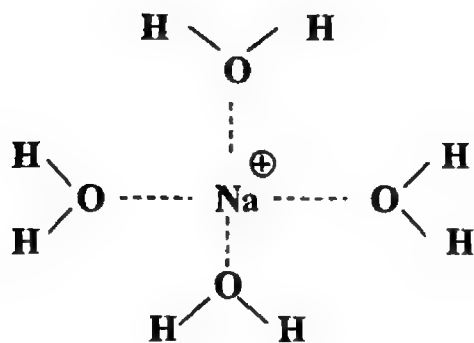


تأثير المذيب :

يلعب المذيب دوراً مهماً في تفاعلات SN_1 ، فنلاحظ مثلاً أن الفعالية النسبية تختلف لمركبات نفس الطائفة من الجدول الدوري في مذيبات مثل الماء والكحولات . فالجزيئة التي تحتوي ذرة باحثة عن النواة أكبر حجماً هي التي تكون أقوى قاعدية أو فعالية . ففي المركبات $\text{HF}, \text{HI}, \text{HBr}, \text{HCl}$ تزداد القاعدية حسب الترتيب التالي :

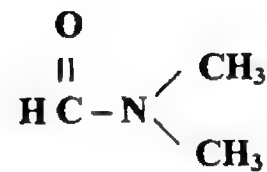


ان جزيئة مذيب الماء أو الكحول وتسمى بـ مذيباً بروتونياً (Solvent Protic) (المذيب الذي له القابلية علي اعطاء بروتون) تحتوي علي ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة ذات سالبية كهربائية عالية . (مثل الأكسجين) لذا فإن للمذيبات البروتينية ، قابلية علي تكوين أواصر هيدروجينية مع الكاشف الباحث عن النواة .

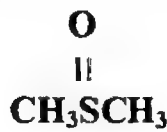


يلاحظ ان جزيئات المذيب تكون روابط هيدروجينية مع أيونات الكاشف الباحث عن النواة وتذويبها .

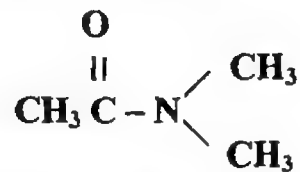
ان أيون الفلوريد الباحث عن النواة وبسبب صغر حجم ذرته وشحنته العالية يذوب ويرتبط بقوة مع جزيئات المذيب أكثر من الأيونات الباحثة عن النواة ذات الذرة الكبيرة . ولكي يتفاعل الكاشف الباحث عن النواة يجب أن يتخلص من بعض جزيئات المذيب المرتبطة له . حتى يتمكن من الاقتراب من ذرة الكربون الحاملة لمجموعة المغادرة للهاليد المتفاعل . وبما أن الروابط الهيدروجينية بين الأيون الكبير والمذيب تكون ضعيفة فإنه يمكنه التخلص من بعض جزيئات المذيب بسهولة أكبر وذلك يكون أعلي في سعته للبحث عن النواة . أما المذيبات القطبية والتي لا تحتوي علي هيدروجين مرتبط الي الذرة ذات السالبية الكهربية العالية مثل ثنائي مثيل فورماميد : أو ثنائي مثيل أستاميد فإنها تكون مفيدة خاصة في تفاعلات SN_2 :-



ثنائي مثيل فورماميد

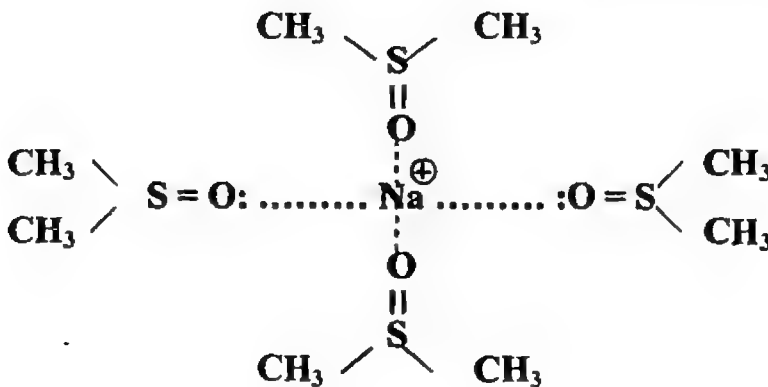


ثنائي مثيل سلفونيك



ثنائي مثيل أستاميد

هنا أيضاً تذيب هذه المذيبات المركبات الأيونية ولكن هذه المرة تستقطب جزيئات المذيب الشحنة الموجبة بواسطة طرفها السالب بإعطائها لمزوجاتها الإلكترونية الي المدارات الفارغة للأيون الموجب .



وبما أن هذه المذيبات ليست لها القدرة علي تكوين روابط هيدروجينية مع الأيون السالب لذا فإنها لا تكون محاطة بجزيئات المذيب بل هي معزولة . وهذه الأيونات المعزولة تكون عالية الفاعلية كقاعدة أو الكاشف باحث عن النواة ففي هذه المذيبات تكون فعالية أيونات الهاليد حسب الترتيب التالي :



وهذا الترتيب هو تماماً عكس ترتيب فعالية هذه الأيونات في الكحول أو الماء . وسرعة تفاعلات SN_2 تزداد بشكل مذهل عند استعمالنا لهذه المذيبات القطبية غير البروتينية (Aprotic) أي لا تحتوي علي بروتون . وبسبب قابلية المذيبات القطبية البروتينية علي أنية الأيونات الموجبة والأيونات السالبة فإن استعمال هذه المذيبات يزيد من سرعة تأين هاليدات الألكيل في أي من تفاعلات SN_1 . وعملية الإذابة هذه تزيد من استقرار الحالة الانتقالية وبهذه الطريقة تقلل من طاقة التنشيط . وتشبه تماماً الحالة التي تتكون فيها الأيونات .

طبيعة المجموعة المغادرة :-

ان المجاميع المغادرة الجيدة هي تلك التي تصبح بعد انفكاكها أيونات أو جزيئات مستقرة . وبصورة عامة فإن المجاميع المغادرة الجيدة هي أضعف الأيونات أو الجزيئات قاعدية . ويعتبر أن اليوديد من بين الهاليدات مجموعة مغادرة جيدة وأيون الفلوريد مجموعة مغادرة رديئة .

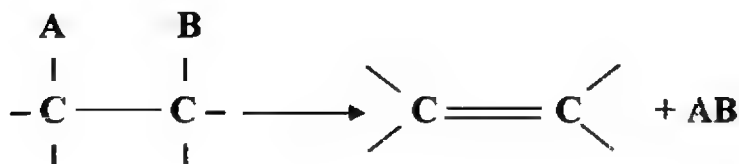


المجموعة الجيدة المغادرة

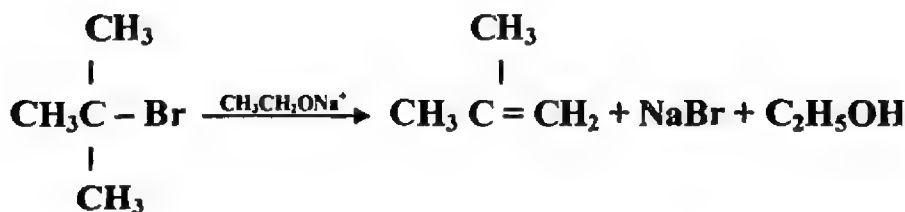
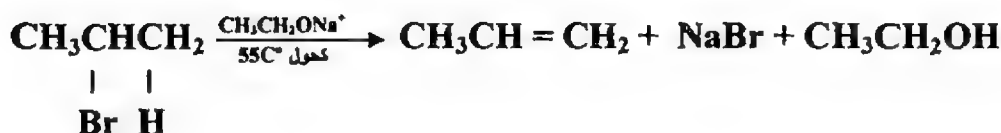
وتوجد مجاميع مغادرة جيدة أخرى مثل أيون سلفونات الألكان (أو أيون ألكان سلفونات) $R - SO_2 - O^{-}$

تفاعلات الحذف لهاليدات الألكيل :

يحذف في تفاعلات الحذف جزء من الجزيئية (AB) من نرتي كربون متجاورتيين ويؤدي ذلك الي إخال رابطة مزدوجة في الجزيئية العضوية .



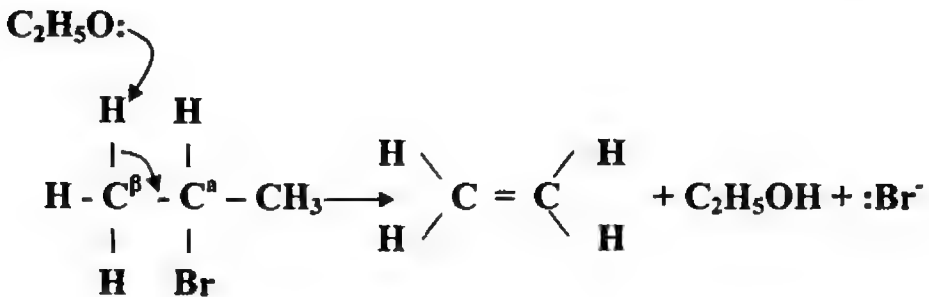
وقد سبق أن درسنا حذف جزيئية هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل عند دراستنا لطرق تحضير الألكينات . فتسخين هاليد الألكيل مع قاعدة قوية يؤدي الي حذف جزيئية هاليد الهيدروجين منها .



ويستعمل عدد من القواعد القوية للتفاعلات الحذف هذه . وغالباً ما يستعمل هيدروكسيد البوتاسيوم المذاب في الكحول الايثيلي ولكن لاستعمال أملاح الصوديوم للكحولات في هذه التفاعلات بعض الفوائد . ويمكن الحصول علي ملح الصوديوم لأي كحول (اليكوكسيد الصوديوم) وذلك بمعاملة فلز الصوديوم مع الكحول



وتعتمد سرعة تفاعل بروميد الأيزوبروبيل مع أيثوكسيد الصوديوم في الكحول الأيثيلي على تركيز كل من البروميد وأيون الأيثوكسيد . وللوصول الي الحالة الانتقالية يتطلب مشاركة كل من هاليد (المادة المتفاعلة) وأيون الألكوكسيد (القاعدة) . وميكانيكية تفاعل الحذف التي تتضمن جزئيتين تسمى (حذف ثنائية الجزئية) ويرمز لها بـ (E_2) .



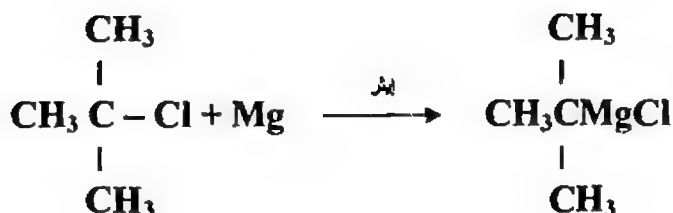
تفاعل الهاليدات مع الفلزات :-

عند معاملة الهاليدات مع الفلزات في مذيب هيدروكربوني أو في الأثير يتكون مركب الفلز العضوي .



أ- كاشف كرينيارد : (Grignard) :-

عند رج محلول هاليد الألكيل (مثل كلوريد البيوتيل الثالثي) مع برادة المغنسيوم في الأثير الجاف يتكون محلول لكلوريد الهاليد المغنسيوم (كلوريد البيوتيل الثالثي المغنسيوم) .



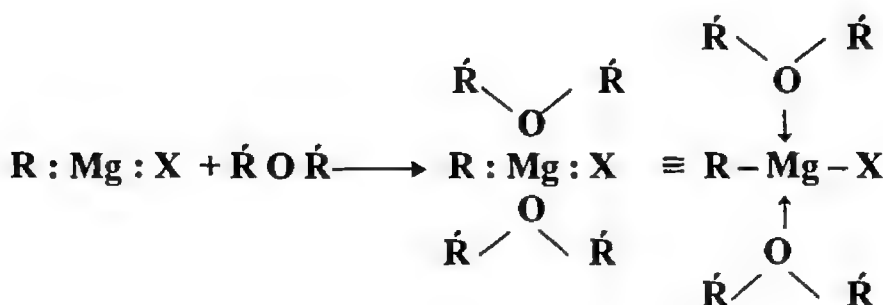
ان هذا النوع من التفاعل يسمى " تفاعل غير متجانس " (Reaction heterogeneous) أي ان التفاعل يحدث بين طورين مختلفين فإن هاليد الألكسيل الموجود في المحلول يجب أن يتفاعل مع فلز المغنسيوم على سطح المغنسيوم الصلب . وتتضمن ميكانيكية التفاعل عدة خطوات :-



ان هاليد الألكيل يتفاعل أولاً على سطح فلز المغنسيوم لينتج شق الألكيل و MgX الذي يحتمل أنه لا يزال مرتبطاً مع سطح الفلز . بعد ذلك يتفاعل جذر الألكيل مع جذر MgX مكوناً كاشف جرينيارد (MgX) . وقد تحدث بعض التفاعلات الجانبية نتيجة لوجود جذر الألكيل مثل تفاعلات البلمرة والحذف الا انها لا تؤثر على منتج الكاشف :



ويمكن استعمال كلوريدات ، بروميدات ويوديدات الألكيل ، إلا ان الهاليد المفضل هو ابروميد . ان اختيار المذيب لهذه التفاعلات ضرورة لأجل إذابة المغنسيوم . ولفلز المغنسيوم الكثرونات في غلاف التكافؤ فعند ما يهيب الكثرونات يتحول الي أيون ثنائي موجب Mg^{+2} ولكن عند تفاعله مع هاليد الألكيل فإن للروابط التي تربط المغنسيوم صفة رابطة تساهمية . وصيغة لويس لهاليد الألكيل المغنسيوم (كاشف كرينيارد) لا يزال الغلاف الخارجي للمغنسيوم غير مشبع ولذلك يمكنه أن يتعاضد مع قواعد لويس مثل الأيثر .



ومن الضروري أن تحتفظ بهذا الكاشف تحت ظروف جافة خلال إجراء التفاعل لأن كاشف الكرينيارد يتفاعل مع الماء مكوناً الكان :



ومن حسن الصدف أن يكون للأيثر الأيثيلي درجة غليان منخفضة لذا فإن تبخره يكون طبقة من بخاره يصبح عازلاً بين الكاشف والرطوبة الموجودة في الجو .

ب - الكيل الليثيوم (Alkyl lithium) :-

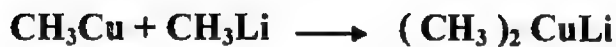
تحضر مشتقات الألكيل الليثيوم بنفس الطريقة التي يتم فيها تحضير كاشف جرينيارد .



ويتفاعل الكيل الليثيوم مع أملاح النحاس (CuI) مكوناً الكيل النحاس المقابل



وعند وجود كميات زائدة منه يتكون نحاسات الليثيوم الكيل



ويتحلل بالماء الي مركب الكان



الأسئلة

1- اكتب المعادلات الكيميائية لتحضير المركبات التالية مبتدئاً بكحول أو أية مادة عضوية ولا عضوية أخرى .

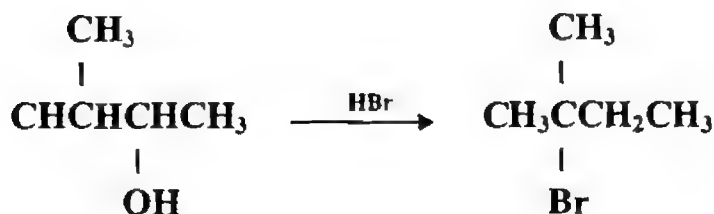
- أ- 1- فلوروبروبان
ج- 2- برومو - 2- ميثيل بيوتان
ب- 2- كلورو بروبان
د - بروميد البنزين .

2- اكتب ناتج كل من التفاعلات التالية مع تعيين الناتج الرئيسي لكل تفاعل .
أ- 2- برومو - 2 ميثيل بروبان مع هيدروكسيد الصوديوم الكحولي .
ب- 1- بروموبيوتان مع الصودا أميد في سائل الأمونيا .
ج- كلوريد البنزيل مع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي .
(KOH مذاب في الكحول الأيثلي) .

3- مبتدئاً بالكان أو ألكين أو ألكاين مناسب . حضر هاليدات الألكيل التالية .
أ - 1- بروموبنتان
ب - 2- بروموبنتان

ج- 3- بروموميثيل سايكلوهكسان و - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 - \text{Br}$
د - 2- برومو - 2 - ميثيل

4- عند معاملة 3- ميثيل - 2 بيوتانول مع HBr تكون المركب 2- برومو - 2 - ميثيل بيوتان فقط . اقترح ميكانيكية لهذا التفاعل .



5-مبتدءاً من كحول مناسب . أكتب طريقة لتحضير كل من المركبات التالية .

أ - بروميد البنزيل .

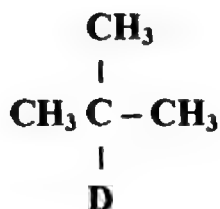
ب - كلوريد السايكلوهكسيل .

ج- بروميد البيوتيل

6-نفترض ان لدينا كلوريد البيوتيل الثلاثي وقطعة من فلز المغنسيوم في مذيب

الأثير الجاف . ولدينا أيضاً ماء ثقيل (D_2O) . بين بمعادلات كيف يمكنك

الحصول علي .

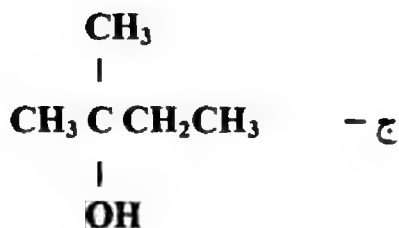


7-لديك بنزين ومواد عضوية ولا عضوية أخرى . كيف يمكنك الحصول علي

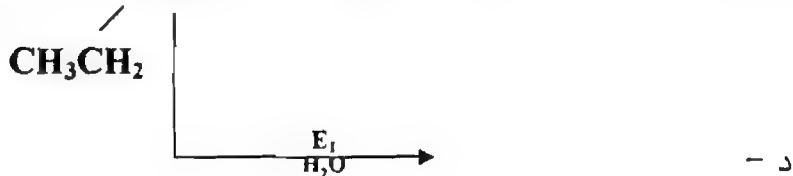
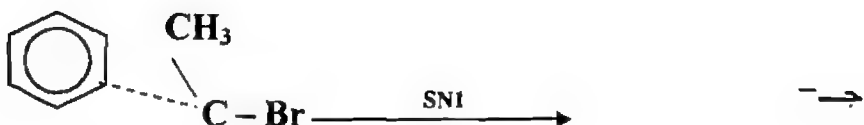
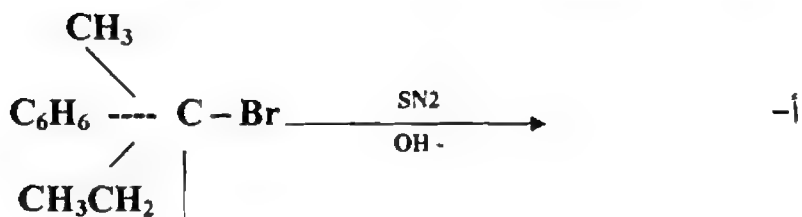
2- فنييل ايثانول ($C_6H_5CH_2CH_2OH$) .

8-كيف يمكنك استعمال كاشف جرينيارد في تحضير المركبات التالية ؟

أ- كحول بيوتيل الثلاثي .

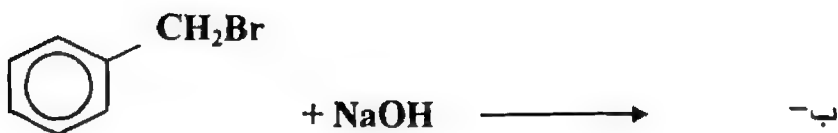


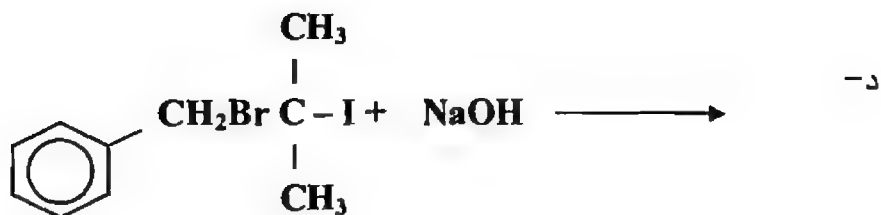
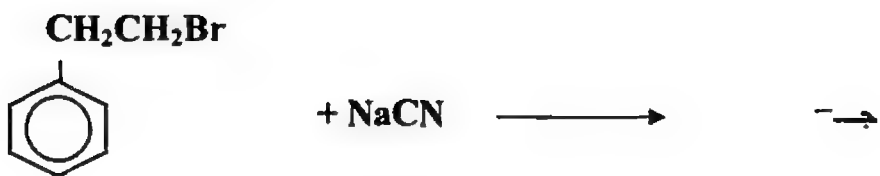
9- أكتب التوزيع الفراغي لنواتج كل من التفاعلات التالية :-



10- اكتب الصيغة البنائية لنواتج تفاعل SN_2 لـ (R) - 2 - بروموبوتان مع
اينوكسيد الصوديوم (CH_3CH_2ONa) .

11- أكمل معادلات تفاعل الاحلال الباحث عن النواة التالية :-





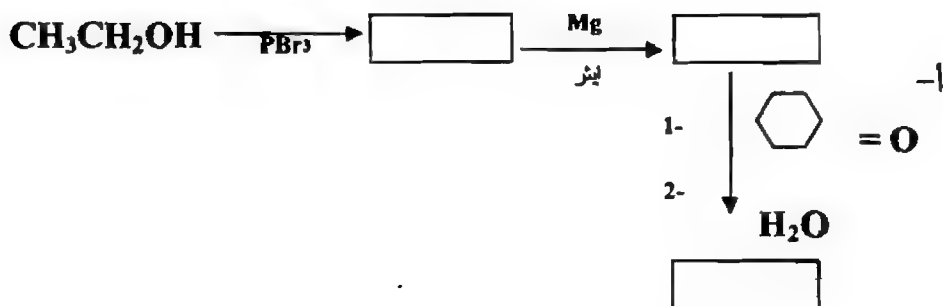
12- بين بتفاعل كيميائي بسيط يمكنك التميز بين كل مركبين . في ازواج المركبات التالية .

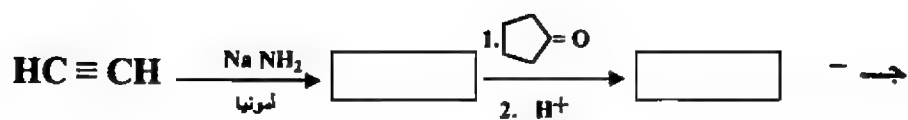
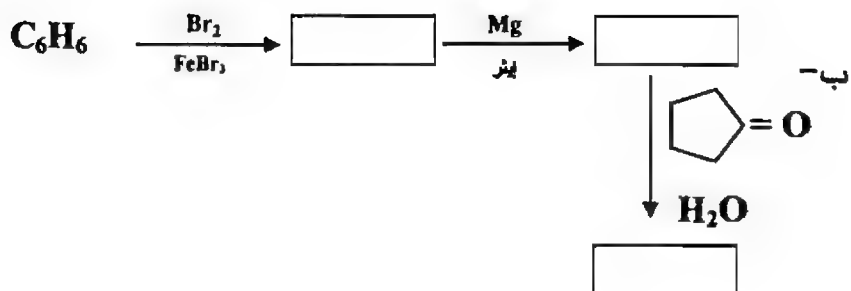
أ- كلوروبنزين وتلويين .

ب- كلورو بنزين وكلوريد البنزيل



13- املأ الفراغات في سلسلة التفاعلات التالية :





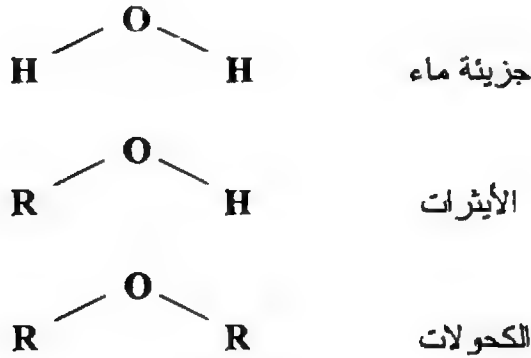
الباب السابع

الكحوليات والأثيرات

الباب السابع

" الكحولات والأثيرات "

الكحولات مركبات يمكن وصفها بأنها مركبات ناتجة عن إحلال مجموعة ألكيل محل ذرة هيدروجين في جزيئة الماء . وهي مركبات عضوية تحتوي علي مجموعة الهيدروكسيل (HO) . أما عند استبدال ذرتي هيدروجين الماء بمجموعتي ألكيل فنحصل علي مركبات تسمى بالأثيرات :

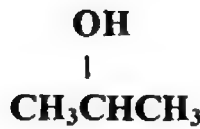


أنواع الكحولات :-

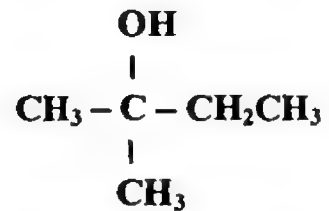
وتصنف الكحولات الي كحولات أولية 1° وثانوية 2° وثالثية 3° اعتماداً علي نوع ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل .



بروبنول
كحول أولي (1°)



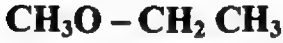
2- بروبنول
كحول ثنوي (2°)



3- مثيل - 2 - بروبنول
كحول ثلاثي (3°)

أنواع الايثرات :-

أما الايثرات فتصنف الي نوعين : بد المتناظرة وغير المتناظرة . ففي الايثرات المتناظرة تكون كلتا مجموعتي الألكيل متماثلتين ، أما في الايثرات غير المتناظرة فتكون مجموعتا الألكيل (أو الأريل) غير متشابهتين



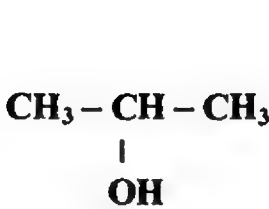
مثيل اثيل ايثر
ايثر غير متناظرة



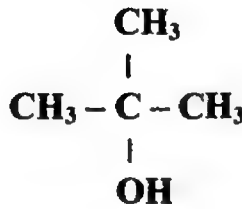
ثنائي مثيل ايثر
ايثر متناظرة

تسمية الكحولات والايثرات :-

للكحولات البسيطة أسماء شائعة مثل كحول الميثيل (1) وكحول البيوتيل الثالثي (2) وكحول الأيزوبروبيل (3)



كحول الأيزوبروبيل
(3)



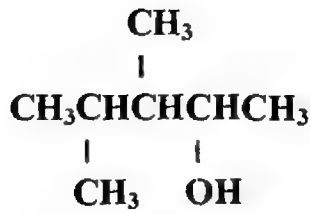
كحول البيوتيل
(2)



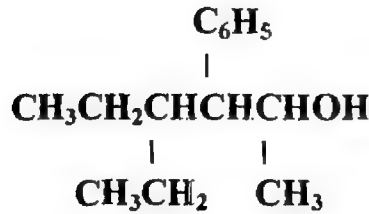
كحول الميثيل
(1)

أما الكحولات الأكثر تعقيداً فتسمى حسب قواعد نظام (IUPAC) في تسمية الكحولات :

تسمى الكحولات وذلك باختيار أطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون من ضمنها ذرة الكربون المحتوية علي مجموعة الهيدروكسيل الفعالة وتعطي اسم الألكان المقابل وتنتهي التسمية بـ (ول) (اذا كتب الاسم بالإنجليزية تستبدل e بـ ol) ويصبح الاسم الكانول . وترقم السلسلة من الطرف الذي يعطي ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل أقل رقم . وتطبق بقية قواعد تسمية نظام (IUPAC) بنفس الطريقة المعروفة .

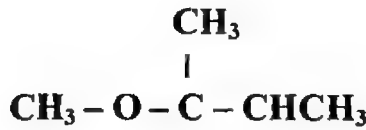


3 , 4 ثنائي مثيل - 2 - بنتانول



4 اثيل - 3 فثيل - 2 هكسانول

وتسمي الأثيرات باسم كل من مجموعتي الألكيل المرتبطتين بذرة الأكسجين المركزية وننهي التسمية بكلمة أثير .



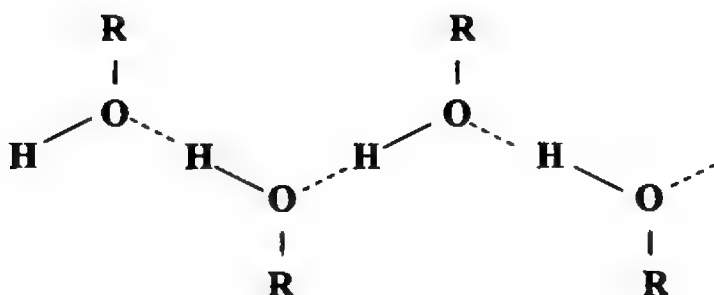
مثيل ايزوبروبيل اثير

الخواص الفيزيائية :-

عند مقارنة الكحولات مع الهيدروكربونات التي لها أوزان جزيئية متقاربة نجد أن للكحولات درجات غليان أعلى بكثير . وان لمجموعة الهيدروكسيل نفس حم مجموعة الميثيل في الفراغ ووزنهما متقاربان (الهيدروكسيل 17 والميثيل 15) لكن للكحولات درجات غليان أعلى _ الكحول الميثيلي وزنه 32 متقارب الي الوزن الجزيئي للايثان 30 ولكن درجة غليان الأول أعلى بـ 150 درجة م : درجة غليان الكحول 65 ° م ودرجة غليان الايثان 88 ° م) .

وان هذا التناقض الظاهر في درجات الغليان بين الكحولات والألكانات يمكن ان يفسر علي أساس وجود أو غياب الروابط الهيدروجينية .

نجد في الكحولات ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة أكسجين وبسبب السالبية الكهربائية العالية للأوكسجين يصبح بمقدور جزيئات الكحول تكوين روابط هيدروجينية قوية مع بعضها البعض مما يجعل جزيئات الكحول متكثلة عن طريق هذه الروابط . ونتيجة لذلك تصبح للكحولات درجات غليان أعلى .



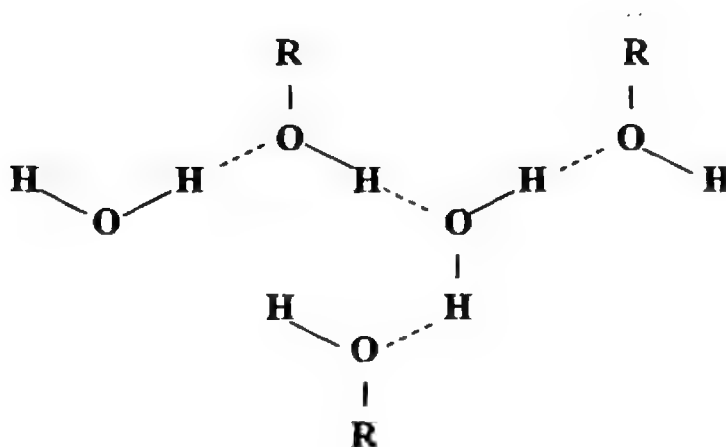
وعلي العكس من ذلك فإن جزيئات الأثير لا تحتوي علي ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة ذات سالبية كهربائية عالية - مثل الأكسجين لذلك الأثيرات تشبه الهيدروكربونات في هذا الصدد .

وبما أن كلاً من الكحولات والماء يحتوي علي مجموعة (HO) فإننا نتوقع أن يكون لهما خواص متقاربة عديدة . ان مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات يمكنها أن تشارك في تكوين الروابط الهيدروجينية مع جزيئات الماء . لذا فإن الكحولات منخفضة الوزن الجزيئي تنوب في الماء بصورة تامة . الا أنه كلما ازداد طول سلسلة الهيدروكربون في جزيئة الكحول فإن نوبانيتها تقل لأن سلسلة الهيدروكربون الكبيرة تأخذ حيزاً كبيراً بين جزيئات الماء مما يقلل من الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء وجزيئات الكحول . ولا يعتمد اختلاف نوبانية الكحولات بالماء علي تأثير طول

الخواص الفيزيائية للكحولات :-

الذوبانية في الماء / جم / مل	درجة الغليان	الاسم	المركب
α	65	ميثانول	CH_3OH
α	78.5	إيثانول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
α	97.4	بروبانول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
α	82.4	2- بروبانول	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$
12.5	99.5	2- بيوتانول	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$
11.1	107.9	2- مثيل بروبانول	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$
α	82.2	2- مثيل 2- بيروبانول	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
2.2	138	بنتانول	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{OH}$
α	102	2- مثيل 2- بيوتانول	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
4.9	111.3	2- بنتانول	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
5.6	115.6	3- بنتانول	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$
α	114	2- 2- ثنائي مثيل 1- بروبانول	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$

سلسلة الكربون فقط وإنما على الشكل الفراغي للجزء الهيدروكربوني أيضاً . ان كحول البيوتيل الثلاثي أكثر ذوباناً في الماء من كحول البيوتيل الإعتيادي وذلك بسبب المساحة الأصغر الذي يحتله جذر البيوتيل الثلاثي .



تحضير الكحولات في الصناعة :-

1- الميثانول :-

يحضر كحول الميثيل (الميثانول) في الصناعة بواسطة الهدرجة المحفزة لأول أكسيد الكربون . ويحدث التفاعل تحت ضغط عالي ودرجات حرارة بين 300 - 400 م.



ان كحول الميثيل سام جداً ويؤدي تناول كميات قليلة منه الي العمي والكميات الكبيرة الي الموت . لذلك يحذر من استنشاق حتي أبخرته (المتصاعدة في عمليات التبخر) . لأن ذلك قد يؤدي الي نفس النتائج .

2- الأيثانول :-

إن أهم طرق إنتاج كحول الأيثل في الصناعة هو تخمير السكريات . قد يكون تحضير الكحول عن طريق التخمير أول تحضير لمركب عضوي أكتشفه الإنسان . وتتم عملية التخمير بإضافة الخميرة الي مزيج من السكر والماء وتحتوي الخميرة علي أنزيمات تؤدي الي سلسلة تفاعلات يكون الناتج النهائي فيها هو الكحول وثاني أكسيد الكربون



ان نسبة الكحول في المزيج الناتج يجب لا تتعدى 12 - 15 % . ولذلك لأن التراكيز العالية من الكحول تؤدي الي قتل الخميرة (لذلك تستعمل تراكيز مخففة من السكر لعمليات التخمير) ، ويتم الحصول علي تراكيز عالية من الكحول بواسطة التقطير .

فعند تقطير الكحول من محلوله المائي يحصل كحول بتركيز 95 % فقط - أي أن الكحول يحتوي علي 5 % ماء - ولا يمكن الحصول علي كحول نقي 100 % عن طريق التقطير . ومهما حاولنا إعادة التقطير فإن ناتج التقطير يكون خليطاً ثابت النسبة يحتوي علي 95 كحول و 5 ماء .

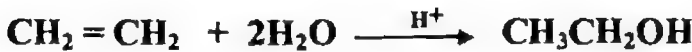
او السبب في ذلك هو أن الخليط الكحول والماء (95 : 5) درجة غليان ثابتة - أقل من درجة غليان الكحول النقي (الخليط يغلي في 78.1 أما الكحول النقي فإنه يغلي في 78.3) . ويتصرف هذا الخليط كأى مادة نقية . ان مثل هذا المزيج يسمى بالأيزوتروب (Azeotrope) فالأيزوتروب هو مزيج من سائلين بنسب ثابتة ويتصرف هذا المزيج كأنه مركب نقي له درجة غليان ثابتة .

والحصول علي الأيثانول النقي يضاف البنزين الي كحول 95 % ومن ثم يقطر هذا المزيج . أن البنزين يعمل مع الماء والكحول أيزوتروب الثلاثي (يحتوي علي ثلاثة سائل) إن مزيج من 7.5 % ماء و 18.5 كحول و 74 % بنزين يغلي في درجة 64.9 م .

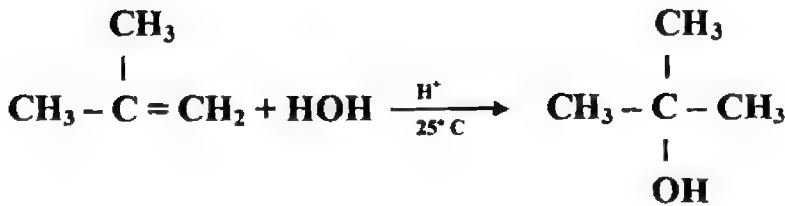
ب- الطرق العامة لتحضير الكحولات

1- إضافة الماء إلى الألكينات :

يضاف الماء إلى الرابطة المزدوجة للألكينات بوجود الحامض . وتتبع إضافة الماء قاعدة ماركونيكوف ويمكن الحصول بهذه الطريقة على الكحولات الثانوية والثالثية وتستعمل هذه الطريقة تجارياً في تحضير الكحول الأيثلي من غاز الأيثلين .



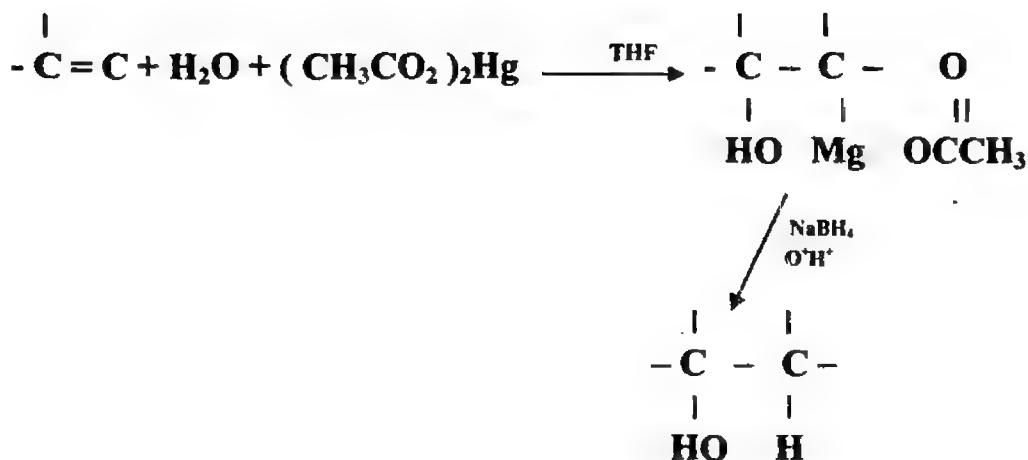
إن ميكانيكية الإضافة هذه هي عكس ميكانيكية تفاعل حذف الماء من الكحولات .



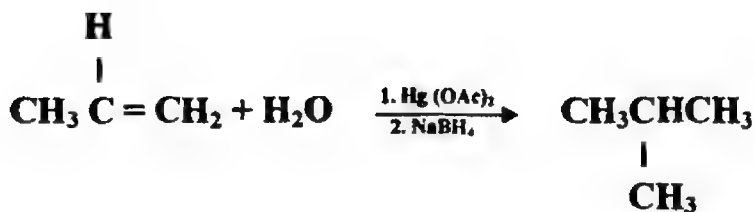
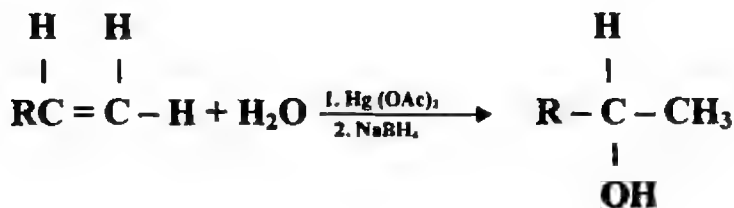
2- بواسطة إزالة الزئبق :-

تتفاعل الألكينات مع خلاات الزئبق $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Hg}) \end{array}$ في مزيج من الماء

والنترأهيدروفيوران (Tetrahydrofuran) : حيث تتكون مركبات هيدروكسي الكيل الزئبق . ومن ثم تختزل هذه المركبات إلى الكحولات بواسطة بوروهيدريد - الصوديوم .

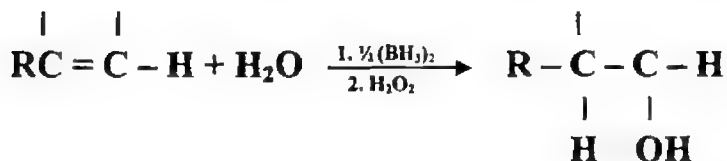


تتم في الخطوة الأولى من التفاعل إضافة الماء وخلات الزئبق الي الرابطة المزدوجة .
 أما في الخطوة الثانية (ازالة الزئبق) فتختزل بوروهيدريد الصوديوم خلالت الزئبق
 وتعود بذرة هيدروجين (للسهولة في بعض الأحيان يفضل كتابة مجموعة الخلالت
 بـ $\text{CH}_3\text{CO}_2 = \text{OAC}$) . وتتبع قاعدة ماركونيكوف في الإضافة أي أن مجموعة
 الهيدروكسيل ترتبط بالكربون الذي يحتوي علي أقل عدد من ذرات الهيدروجين
 والهيدروجين يرتبط بالكربون الذي يحتوي علي أكبر عدد من ذرات الهيدروجين .
 ويمكن ان تلخص التفاعلات أعلاه بالمعادلات التالية :-



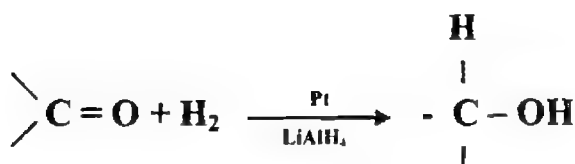
3- إضافة ثنائي البوران (Diborane) :-

لقد سبق أن أوضحنا هذا التفاعل بالتفصيل عند مناقشتنا تفاعل الألكينات .

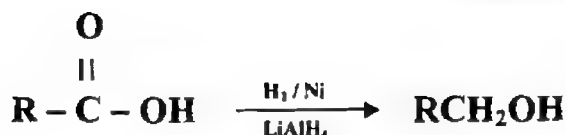


4- اختزال الكيتونات والألدهيدات :-

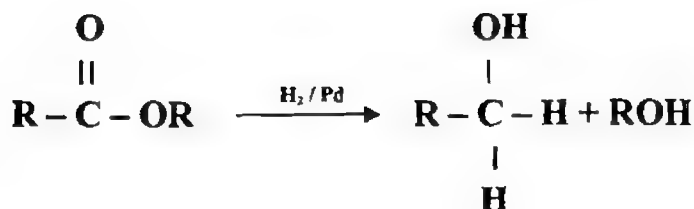
سوف نتطرق لهذا التفاعل بصورة تفصيلية أكثر عند دراستنا لمركبات الكربونيل ويمكن توضيح التفاعل بالمعادلة التالية :-



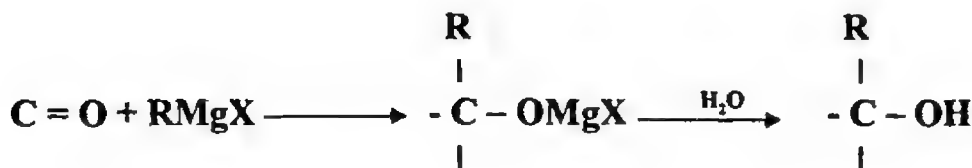
5- اختزال الأحماض الكربوكسيلية :-



6- اختزال الإسترات :-



7- إضافة كاشف جرينيارد الي مركبات الكربونيل :-



8- تحضير الكحولات من هاليدات الألكيل :

يتبع التحلل المائي الهاليدات الألكيل ميكانيكية SN_1 أو SN_2 ويستم الحصول علي الكحولات بهذه الطريقة بمنتوج عال فيما لو أمكن تحاشي تفاعلات الحذف (E) المصاحبة والمزاحمة لتفاعلات التعويض عند استعمال القواعد القوية .



9- أكسدة كاشف جرينيارد :

يتم التفاعل عبر الخطوات التالية :

1- الخطوة الأولى : أكسدة الكاشف بواسطة الأكسجين .



2- الخطوة الثانية : يتفاعل ملح البيروكسيد الناتج مع زيادة من كاشف الجرينيارد . حيث يتكون ملح الكحول .



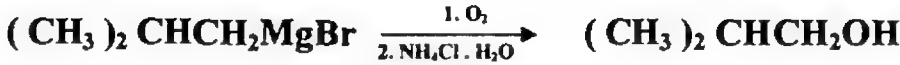
3- الخطوة الثالثة : بمعاملة ملح الكحول مع محلول حامض مخفف يتكون الكحول



مثال :-

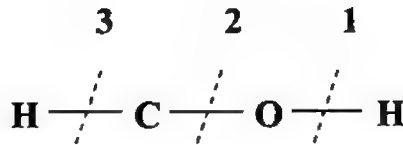


كاشف جرينيارد



تفاعلات الكحولات :-

تتضمن تفاعلات الكحولات انكسار واحدة أو أكثر من الروابط الثلاث في تركيب الكربونيل (Carbinol) (يشتمل تركيب الكربونيل في جزيئة الكحول - الكربون الذي يرتبط به مجموعة الهيدروكسيل وبقية روابط رباعي السطوح للكربون)



تركيب الكربونيل

أ- تفاعلات تتضمن كسر الرابطة (O - H) :-

1- حامضية الكحولات - تكوين أيون الألكوكسيد :-

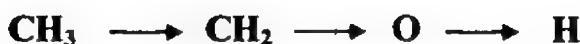
عند تفاعل الكحولات مع الفلزات القلوية تتكون الألكوكسيدات القلوية المقابلة وتعتبر هذه المركبات كواشف قاعدية مهمة . إذ يمكن استعمالها في أوساط لامائية (أي يمكن اجراء التفاعلات في وسط لا يحتوي على الماء وإنما مذيب آخر مثل الكحول) ككواشف باحثة عن النواة كما في المثال التالي :



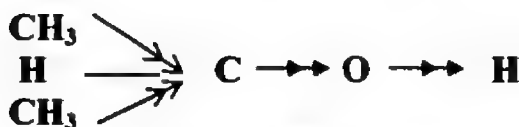
وهذا التفاعل هو نموذج لأحد تفاعلات التعويض SN_2 . حيث تم استبدال اليوديد بمجموعة $CH_3CH_2O^-$ القاعدية في يوديد الميثيل . وتعتبر الكحولات أحماض ضعيفة لأنها كما رأينا تتفاعل مع الفلزات القلوية وتحرر الهيدروجين . ولكنها أضعف حامضية من الماء . والدليل على ذلك هو تحلل الألكوكسيد في الماء . ان أيون الألكوكسيد هو أقوى قاعدية من أيون الهيدروكسيد .



وبما أن لمجاميع الألكيل تأثير حيث يدفع الإلكترونات نحو ذرة الكربون الحاملة لمجموعة OH فإن ازاحة الإلكترونات تزداد نحو الأكسجين مع زيادة عدد المجاميع المرتبطة بالكربون . ويمكن توضيح التأثير الحاث لمجاميع الألكيل بأهم كما في :

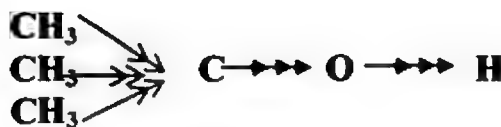


تركيز الكتروني قرب الأكسجين



دفع المزدوج الإلكتروني باتجاه الهيدروجين

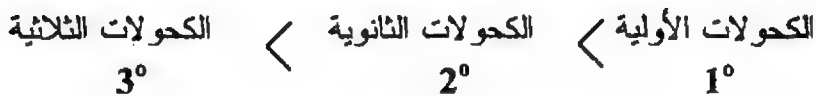
يقلل من قطبية الرابطة OH



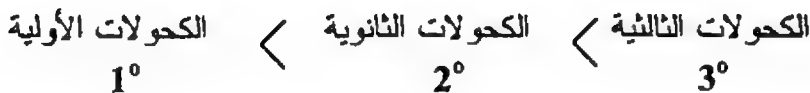
تركيز الكتروني عالي قرب الأكسجين

(زيادة استقطاب الرابطة $C-O$)

ويتضح من التركيب البنائي لأصناف الكحولات الثلاث أنه كلما ازدادت الكثافة الإلكترونية تساهم للربطة (O - H) ينزاح نحو ذرة الهيدروجين وبالتالي فإن تجريد البروتون من مجموعة هيدروكسيل الكحول يصبح صعباً (نذكر أن في الرابطة التساهمية (O - H) يكون زوج الكترونات الترابط أقرب إلى الأكسجين وذلك بسبب السالبة الكهربائية العالية للأكسجين والرابطة تكون قطبية باتجاه الأكسجين (O - H -) لذلك فإن حامضية الكحولات تكون حسب الترتيب التالي :

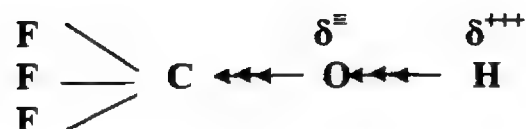
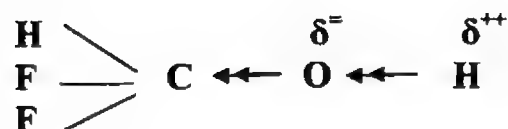
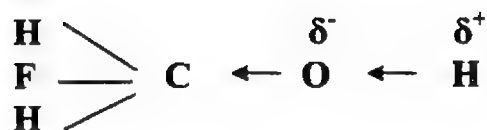
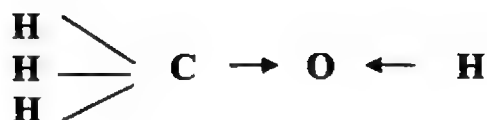


وبالطبع فإن تفاعل الكحولات مع الفلزات يكون بنفس الترتيب (يتفاعل الصوديوم مع الكحولات الثلاثية ببطء جداً ، لكن تفاعله مع الكحولات الأولية سريع جداً) . ونستنتج مما سبق أن قابلية انكسار رابطة الكربون - الأكسجين (O - C) تكون بعكس انكسار رابطة الأكسجين - الهيدروجين (O-H) فترتيب إنكسار الرابطة (O - C) في أصناف الكحولات الثلاثة هو :



ويتفق هذا الترتيب مع استقرار الكربوكاتيون الناتج (الكربوكاتيون الثلاثي أكثر استقراراً من الكربوكاتيون الثانوي وهذا من الأولي) .

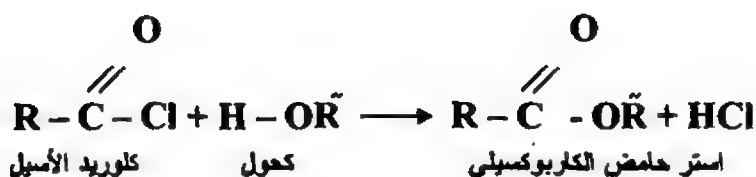
أما إذا حلت محل ذرات الهيدروجين في الكحول مجاميع أو ذرات من شأنها سحب الإلكترونات نحوها ، فإن حامضية الإلكترونية ستزداد حسب الترتيب التالي :-



ان السالبية الكهربائية العالية للفلور تؤدي الى سحب زوج الالكترونات التساهم للرابطة (O - C) نحوها بعيداً من الأكسجين ونتيجة لذلك فإن زوج الالكترونات التساهم للرابطة (O - H) ينزاح نحو الأكسجين مما يجعل فقدان بروتون الـ O - H أسهل.

2- تكوين الأسترات :-

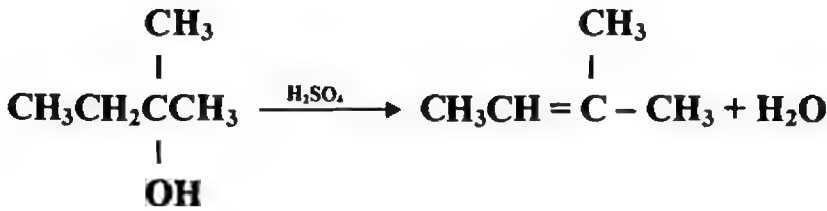
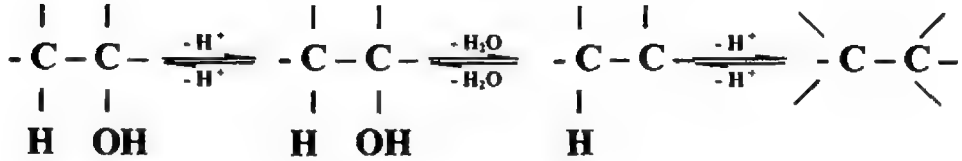
تتفاعل الكحولات الأولية والثانوية مع كلوريدات الأسيل (RCOCl) وتكون استرات الأحماض الكربوكسيلية .



ب- تفاعلات كسر الرابطة (O - C) :-

1- نزع جزيئة ماء من الكحولات :

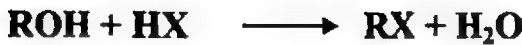
عند تسخين الكحولات مع حوامض قوية فإنها تفقد جزيئة ماء وينتج الكينات .
ويمكن وضع خطوات التفاعل بـ :



ويتضح من هذا المثال أن ناتج التفاعل هو الألكين الأكثر ثباتاً (الألكين الأكثر تفرعاً)

2- تفاعلات الكحولات مع هاليدات الهيدروجين HX و PX₃ و SOCl₂ :

ان تفاعل الكحولات مع HX أو PX₃ أو SOCl₂ ينتج هاليدات الألكيل . وفي جميع هذه التفاعلات يتم انكسار رابطة (كربون - الأكسجين في الكحول وتعويض مجموعة الهيدروكسيل بذرة هالوجين (X) .



وتتشابه هذه التفاعلات في ميكانيكيتها تفاعلات الاستبدال الباحث عن النواة أن أيون الهاليد مقارنة مع أيون الهيدروكسيد (OH) هي قاعدة ضعيفة ومن الصعوبة إذا أن نتوقع أن يتم التفاعل عن طريق التعويض المباشر لمجموعة الهيدروكسيل بمجموعة الهالوجين .

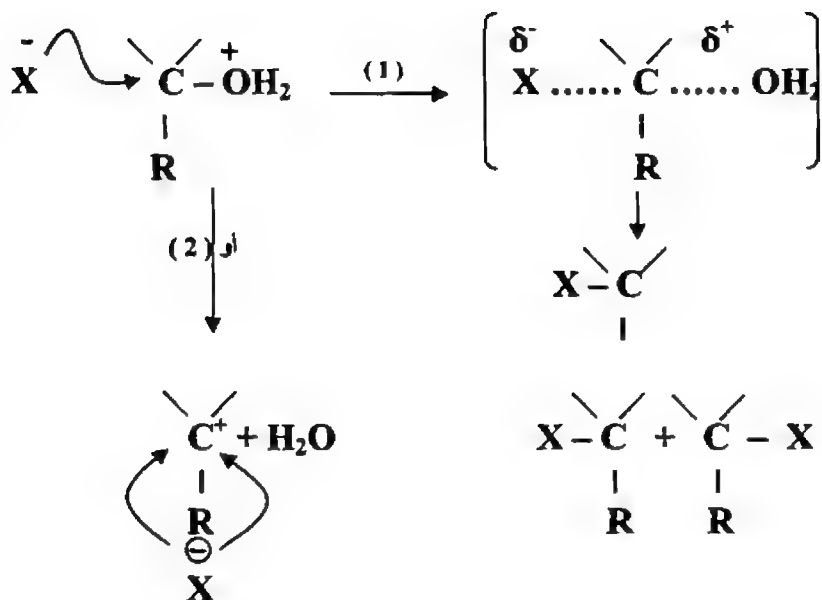


الحالة الانتقالية :-

ان الحالة الانتقالية هذه تميل الي تكوين الكحولات وتتطلب طاقة تنشيط عالية (لاحظ السهمين) لحصول عليها . انن كيف يتم التفاعل ؟
إن تفاعل الاستبدال من هذه الحالة يتم عبر تكوين أولاً الناتج الوسيط أيون الكيل أوكسونيوم (Alkyioxonium) ويسمى أيضاً الكوكونيوم (alk-oxonium) والذي يتكون من تفاعل هيدروكسيل الكحول مع البروتون (H⁺) هذه الخطوة في الميكانيكية تشبه الخطوة الأولى في ميكانيكية تحضير الألكينات من الكحولات المحفزة بالحامض) .



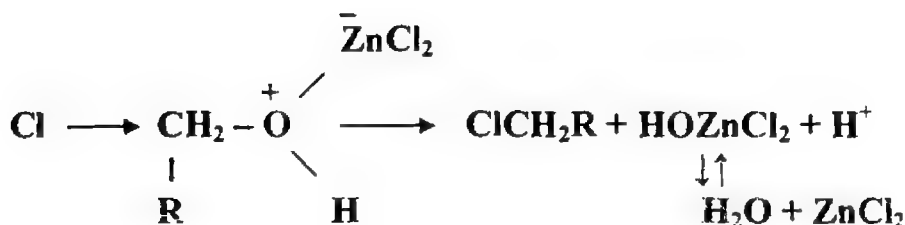
ان تفاعل البروتون مع الهيدروكسيل قد حول مجموعة الهيدروكسيل من مجموعة مغادرة رديئة الي مجموعة مغادرة جيدة (الماء) بالاضافة الي خفض طاقة التنشيط اللازمة .



لأن هذا التفاعل هو نموذج آخر لتفاعل الاستبدال (التعويض) الباعثة عن النواة (SN) ويتطلب في حالة الكحولات الأولية التشخيص مع الحامض (ميكانيزم SN₂ - الاحتمال 1) أما الكحولات الثانوية فإنها تتفاعل بسهولة أكبر من الكحولات الأولية . والكحولات الثلاثية أسرعها تفاعلاً (1° < 2° < 3°) .

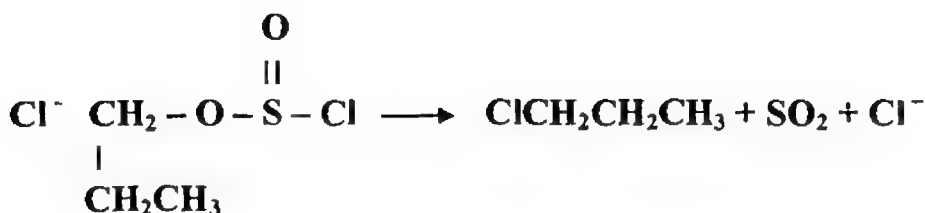
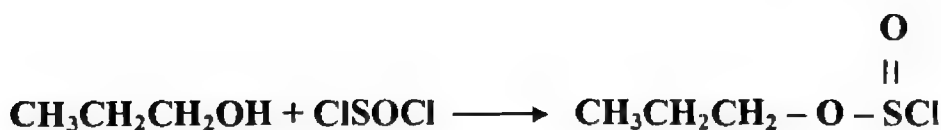
أن مجرد رج الكحول البيوتيل الثلاثي مع حامض الهيدروكلوريك المركز لفترة قصيرة من الزمن وبدون أي تسخين يتكون الكلوريد المقابل . ويتبع التفاعل في هذه الحالة ميكانيزم أيون الكربونيوم (تعويض SN₁ - الاحتمال 2) .

أن هاليد الناتج يكون من تفاعل الكحول مع هاليد الهيدروجين قد لا يكون له نفس تركيب الكحول الأصلي . أن أيون Cl⁻ باحث عن النواة ضعيف مقارنة بأيونات الهاليدات الأخرى . فعند استعمال كلوريد الهيدروجين نحتاج إلى ظروف تفاعل أقوى . ويضاف مع حامض الهيدروكلوريك كلوريد الزنك ما يسمى بكاشف لوكاس . لأن كلوريد حامض لويس قوي ويقوم هنا بنفس دور البروتون في ارتباطه مع زوج الإلكترونات غير المشاركة لأكسجين مجموعة الهيدروكسيل وجعلها مجموعة مغادرة جيدة .

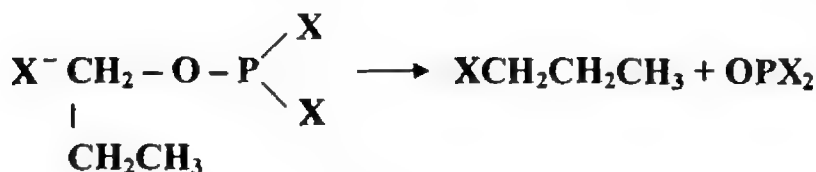
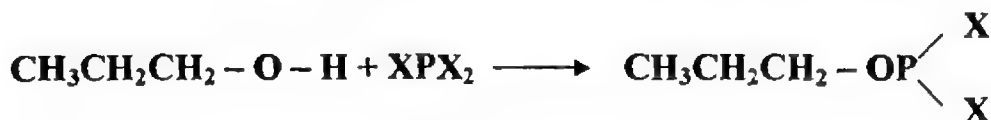


وبنفس الطريقة تتفاعل الهاليدات اللاعضوية (SOCl_2 , PX_3) مع الكحولات لتكون أولاً استرات لحوامض غير عضوية - وبما ان الحوامض اللاعضوية هي حوامض قوية - فإن أيوناتها السالبة تكون مجاميع مغادرة جيدة في التفاعلات الباحثة عن النواة. أمثلة علي ذلك :-

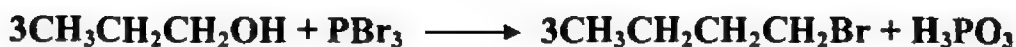
1- تفاعلات الكحولات مع كلوريد الثاوبديل SOCl_2 :-



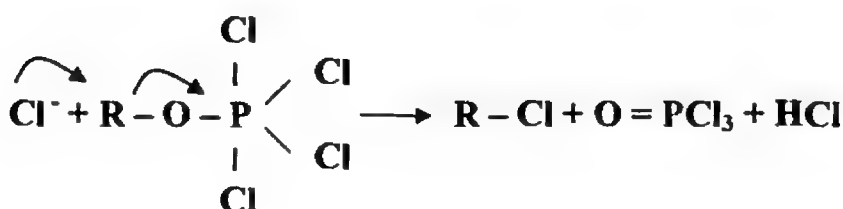
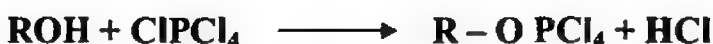
2- مع ثلاثي هاليد الفوسفور أو خماسي هاليد الفوسفور :-



يتفاعل أيون الفوسفيت (OPX_2) الناتج مع جزيئة ثانية من الكحول حتي يحصل ناتج نهائي يمكن التعبير عنه كما يلي :-



ويحدث هذا التفاعل بصورة جيدة مع الكحولات الأولية والثانوية . وبسفس الطريقة يتفاعل PCl_5 مع الكحولات .



ج- تفاعلات كسر الرابطة (H - C) :-

1- أكسدة الكحولات الأولية :

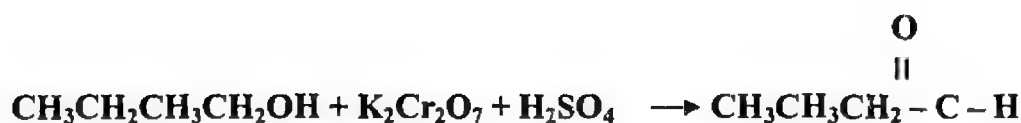
تتأكسد الكحولات الأولية الي الديهيدرات ثم الي أحماض كربوكسيلية .



وتتأكسد الألددهيدات بدورها الي أحماض كربوكسيلية بسهولة لذا فإن لإختيار العامل المؤكسد أهميته في السيطرة علي التفاعل (إيقاف التفاعل عند مرحلة تكوين الألددهايد) .

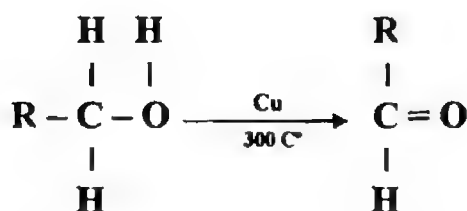
فعند القيام بأكسدة الكحولات الأولية في وسط مائي كإتعمال محلول ثنائي كرومات الصوديوم أو البوتاسيوم الحمض أو محلول البرمنجنات القاعدي ، يتأكسد الكحول أولاً الي الألددهايد ومن ثم الي الحامض الكربوكسيلي . ولأجل إيقاف التفاعل عند مرحلة

تكوين الألديهيد - وتجنب استمرار الأكسدة - يمكن إزالة (فصل) الألديهيد من محلول التفاعل حالة تكونه وذلك أما بتقطيره حالاً لأن الألديهيدات درجات غليان أقل مما للكحولات المقابلة . ومثال ذلك أكسدة 1- بيوتانول بإستعمال مزيج من ثنائي كرومات الصوديوم وحامض الكبريتيك .



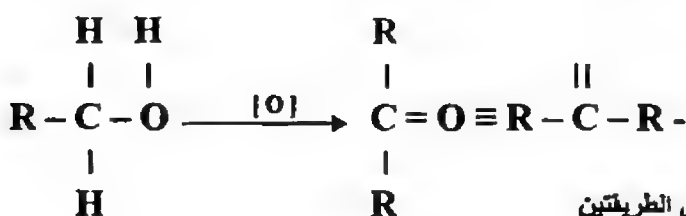
يمكن تحضير الألديهيدات التي درجة غليانها أقل من 100 م بهذه الطريقة فقط : لذلك لا يمكن اعتبار هذه الطريقة عامة في تحضير الألديهيدات .

وللحصول علي الألديهيدات من الكحولات الأولية بشكل نقي دون ان يصحب ذلك تكون أحماض كاربوكسيلية . يمرر بخار الكحول علي سطح مسخن من النحاس (حيث يتأكسد النحاس الي أكسيد النحاس بواسطة أكسيد الهواء) ويتكون الألديهيد نتيجة نزع جزيئة هيدروجين من الكحول .



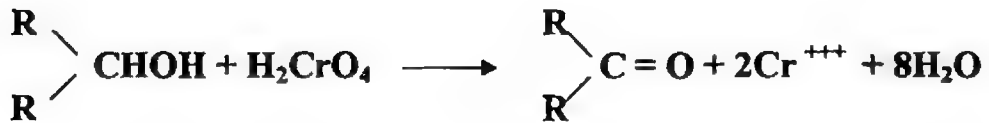
2- أكسدة الكحولات الثانوية :

تتأكسد الكحولات الثانوية الي الكيتونات . والتفاعل هنا يتوقف عند مرحلة تكوين الكيتون ولا يستمر كما لاحظنا في حالة أكسدة الكحولات الأولية :

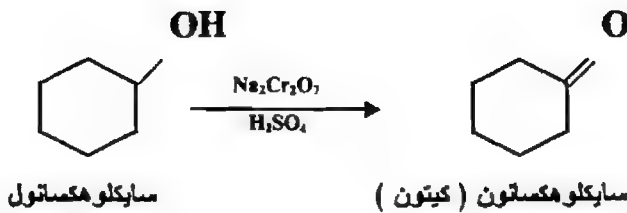


تكتب الصيغة بإحدى الطريقتين

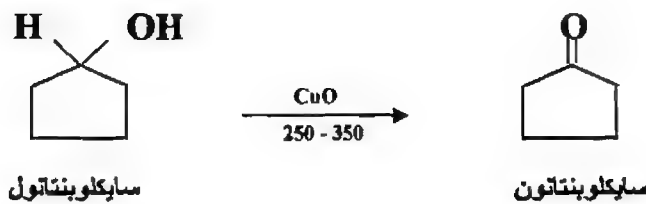
يتمتع عمل عوامل مؤكسدة مختلفة ، وأكثر العوامل المؤكسدة استعمالاً هو حامض الكروميك (H_2CrO_4) حيث يحضر آنياً بإضافة ثنائي كرومات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) أكسيد الكروم (CrO_3) الي حامض الكبريتيك



مثال :-



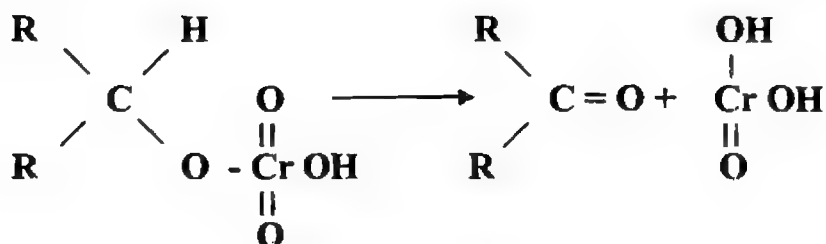
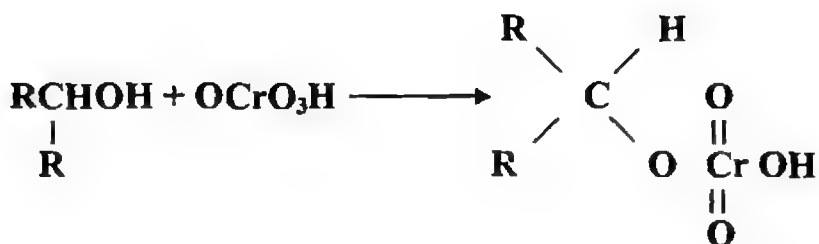
أو بواسطة أكاسيد النحاس الساخنة :-



3- ميكانيكية أكسدة الكحولات بواسطة حامض الكروميك :

تتضمن ميكانيكية أكسدة الكحولات بحامض الكروميك أولاً تكوين استرات الكرومات ويتبعه فقدان بروتون و HCrO_2^-

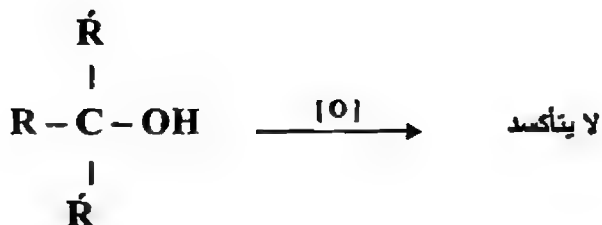




ان احدي التطبيقات العملية لتفاعل الأكسدة بواسطة الكرومات . هو الكشف عن نسبة التسكر - وذلك بأكسدة الكحول الأيثيلي (الموجود في المشروبات الكحولية) كميّاً بواسطة الكرومات (تحول لون أيونات الكرومات البرتقالية الي أيون الكروم الثلاثي الأخضر) .

4- أكسدة الكحولات الثلاثية :-

لا تحتوي الكحولات الثلاثية علي ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة كربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل لذلك فإنها لا تتأكسد تحت نفس ظروف التفاعل الأكسدة السابقة :-



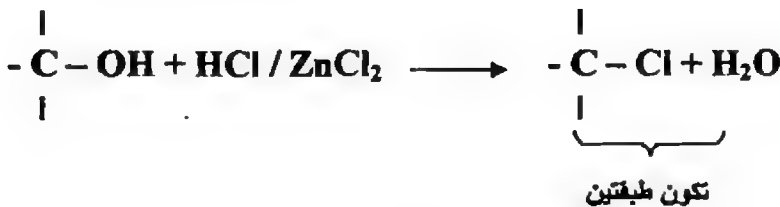
طرق التمييز بين الكحولات :-

لقد تعرفنا علي تفاعلات الكحولات وكيف أنها تختلف في سرعة تفاعلها باتجاه كسر الرابطة (O-H) أو (O-C) ووجدنا أن الترتيب التفاعل لكسر الرابطة (O-H) : ($1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$) ولكسر الرابطة (O-C) ($1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$)

ان سرعة تفاعل الكحولات مع فلز الصوديوم وانبعث غاز الهيدروجين تعطينا مؤشراً للتمييز بين أنواع الكحولات الثلاثة . ان تفاعل الكحولات الأولية مع فلز الصوديوم يكون شديداً مع انبعث سريع لغاز الهيدروجين . أما الكحولات الثانوية فهي أقل شدة في التفاعل وخروج غاز الهيدروجين يكون بطيئاً ولكن الكحولات الثالثية تستغرق وقتاً طويلاً قبل طويلاً قبل مشاهدة خروج فقاعات غاز الهيدروجين .



ويمكن أيضاً استعمال كاشف لوكاس وهو مزيج من حامض الهيدروكلوريك وكلوريد الزنك اللامائي في التمييز بين الكحولات . ويتطلب حدوث التفاعل في هذه الحالة كسر الرابطة (O-C) . ان الكحولات الثالثية تتفاعل بسرعة شديدة مع الكاشف وبفترة قصيرة جداً في درجة حرارة الغرفة (أقل من عشرين ثانية) حيث تتفصل طبقة كلوريد الألكيل الثالثي عن المحلول المائي . أما الكحول الثانوي - فإنه يستغرق فترة أطول (من 2 - 5 دقائق) قبل مشاهدة انفصال طبقة كلوريد الألكيل ، أما الكحولات الأولية فلا تتفاعل مع كاشف لوكاس تحت نفس الظروف هذه . وقد تستغرق فترة طويلة جداً من الوقت (خمسة الي ستة ساعات) قبل مشاهدة انفصال طبقة الكلوريد .



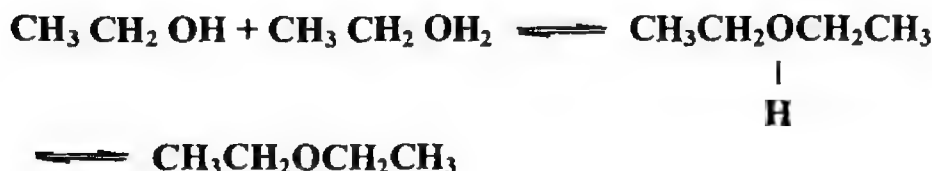
تحضير الأثيرات :-

أ- نزع جزيئة من جزيئتين كحول :

لقد وجدنا ان تسخين الكحولات مع الأحماض المركزة (H_2SO_4) يؤدي الي حذف جزيئة ماء فيها وتكوين الألكلين . والكحولات الأولية الأولية يمكن أن تفقد أيضاً جزيئة ماء من جزيئتين كحول . وفي هذه الحالة يتكون أثير .



في هذا النوع من التفاعل يستعمل الحامض كعامل مساعد ويجب ان لا يتجاوز نسبة الحامض للكحول 10 % ويتم التفاعل في درجة حرارة أقل من تلك اللازمة لتحضير الألكينات . ومن المحتمل أن - تكوين الأثير يتبع الميكانيكية SN_2 حيث تسلك جزيئة كحول كقاعدة فتهاجم أيون الأكسونيوم الناتج من إضافة البروتون الي جزيئة كحول أخرى .



ب- طريقة وليامسون (Williamson) :-

تعتبر طريقة وليامسون مهمة لتحضير الأثيرات غير المتناظرة . والتفاعل ببساطة هو نوع خاص من تفاعلات SN_2 . فعند تفاعل هاليد ألكيل أولي مع أيون الكوكسيد (RO^-) . مشتق من كحول أولي أو ثانوي أو ثالثي فإن أيون الألكوكسيد يحل محل الهاليد :-



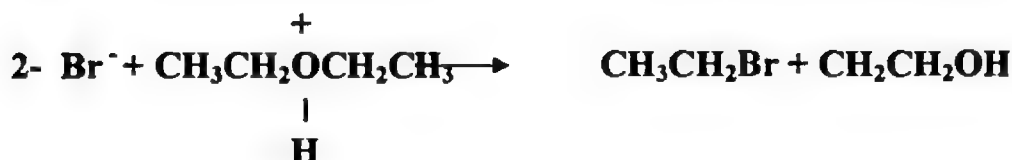
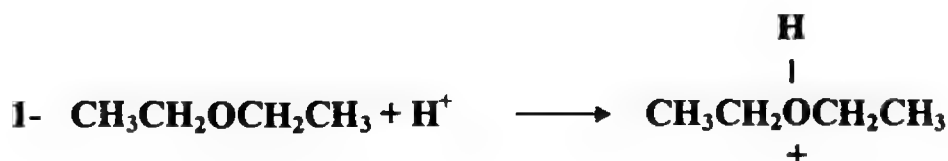
تفاعلات الأثيرات :

أ- مع الأحماض :

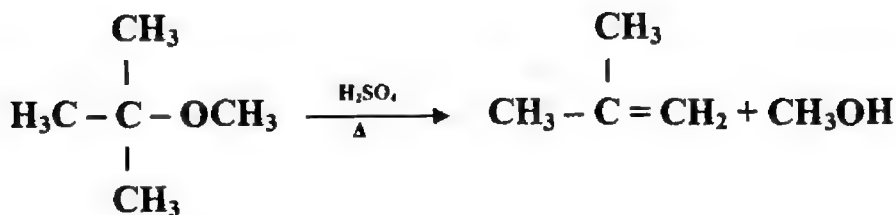
بصورة عامة لا تتفاعل الأثيرات مع معظم الكزاشف المعروفة . فهي مستقرة تجاه القواعد والهدرجة المحفزة وتجاه معظم الكزاشف المختزلة . وهي خاملة تجاه الأحماض المخففة ولكنها تتفاعل مع الأحماض المركزة مثل HI , HBr .



وهذا التفاعل نوع من تفاعلات الاستبدال SN_2 إذ تتفاعل جزيئة الأيثر مع بروتون في الخطوة الأولى ويعقب ذلك مهاجمة أيون البروميد (أو الهاليد) له . والكحول الناتج من هذا التفاعل هو الآخر يتفاعل مع جزيئة HBr لينتج جزيئة أخرى من بروميد الألكيل .

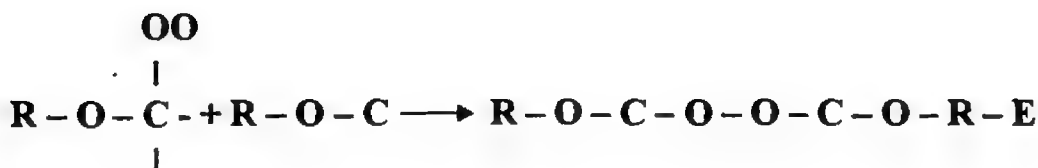
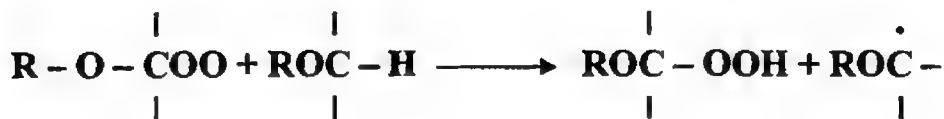
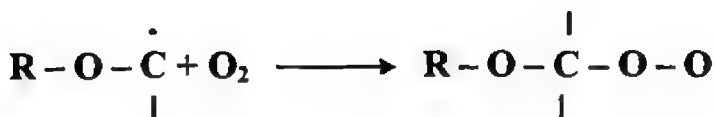


في حالة استعمال الأثيرات الثانوية أو الثالثية فإن التفاعل يكون أكثر تعقيداً (خاصة الأثيرات الثالثية) وذلك لسهولة تحرر الكربوكاتيون ، مما يسببها تفاعلات الحذف .

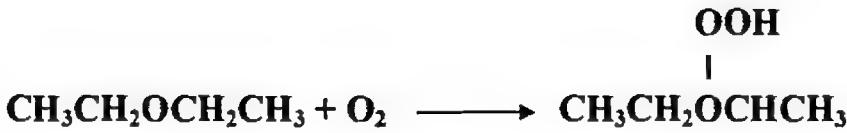


ب- الأكسدة :-

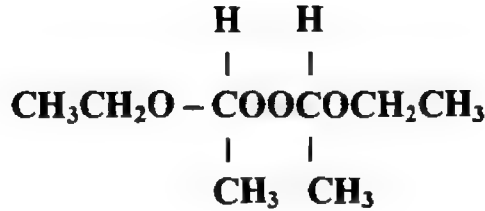
تتفاعل الأثيرات مع أكسجين الهواء مكونة البيروكسيدات وتحدث الأكسدة الذاتية هذه عن طريق تفاعل الجذر الحر .



مثال :



و

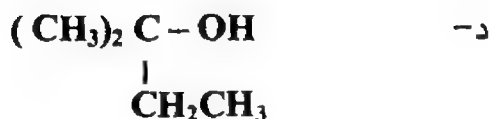
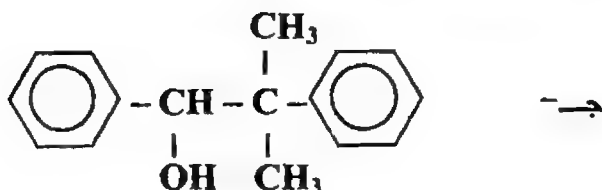
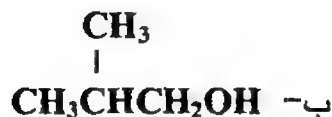


إن وجود الهيدروبيروكسيدات في الأيثر يجعل تداول الأيثر من المركبات الخطرة . إذا تجزأ جزيئات البيروكسيدات في درجات الحرارة العالية أو بواسطة الشرارة مما يؤدي إلى حدوث انفجار شديد . وننصح بعدم تقطير الأيثرات في درجات حرارة عالية إذ إن هذا يسهل تجزؤ البيروكسيدات بشدة وحوث انفجار .

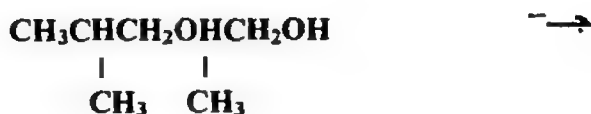
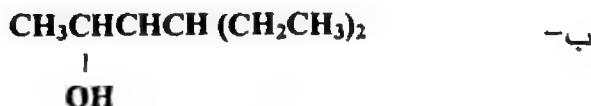
وللكشف عن وجود البيروكسيد ، ترج كمية من الأيثر مع محلول يوديد البوتاسيوم (KI) الحمض . فالبيروكسيد الموجود في الأيثر يؤكسد أيون اليوديد I^- إلى اليود I_2 ويتلون المحلول باللون الأرجواني الخاص باليود . ولأجل التخلص من البيروكسيدات الموجودة في الأيثر يعامل مع محلولكبريتات الحديدوز لإختزال البيروكسيد .

الأسئلة

1- صنف الكحولات التالية الي أولية و ثانوية و ثالثية .



2- أكتب الاسم (طريقة IUPAC) للمركبات التالية :-



3- أكتب الصيغ التركيبية للمركبات التالية :

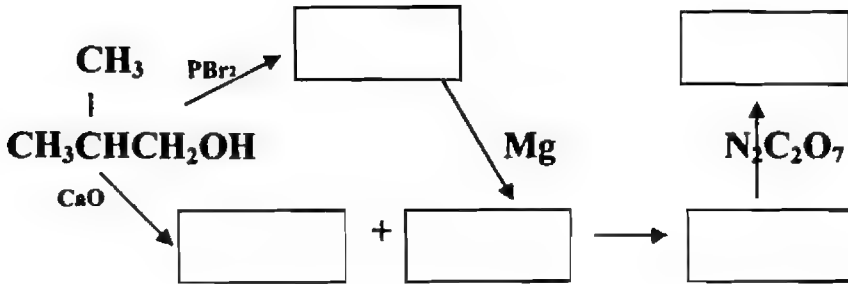
أ- 3.2 - ثنائي ميثيل - 2 - بيوتانول .

ب- ترانس - 3 - ميثيل - سايكلو هكسانول .

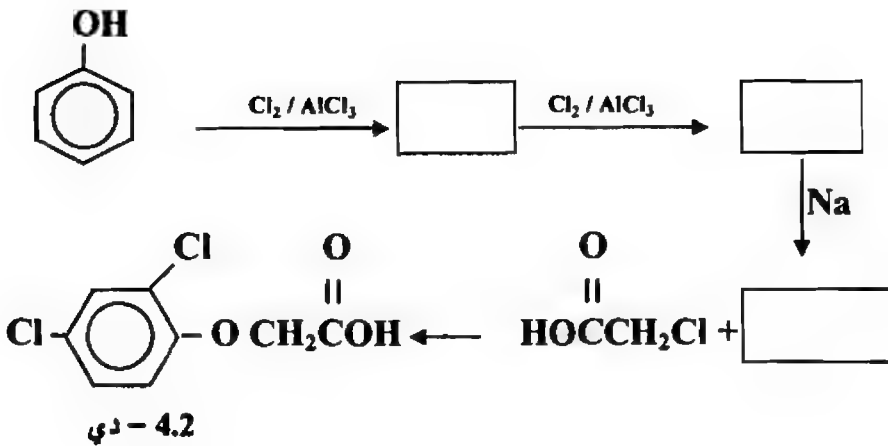
- ج- 4.4 - ثنائي ميثيل - 1 - بنتانول .
د- 4 - ميثيل - 2 - سايكلو هكسين - 1 - أول

4- كيف تعلق ان لأيثلين كلايكول ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) درجة غليان ألي
بكثير مما للكحول البروبيلي مع العلم أن وزنهما الجزيئي متشابهان :

5- املأ الفراغات التالية :-



6- يمكن تحضير مبيد الأعشاب 4.2 دي (حامض [4.2 - ثنائي
كلوروفينوكسي] الخليك) حسب الخطوات التالية : املأ الفراغات في سلسلة
التفاعلات المذكورة .



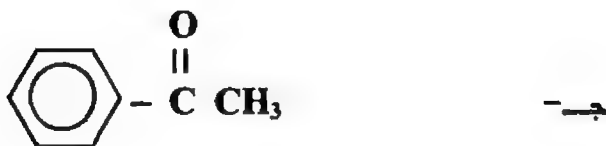
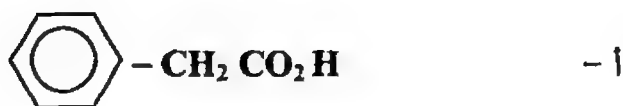
7-وضح بمعادلات كيف يمكنك تحويل 1- بيوتانول الي كل من المركبات التالية
(يمكنك استعمال أية مواد لا عضوية)

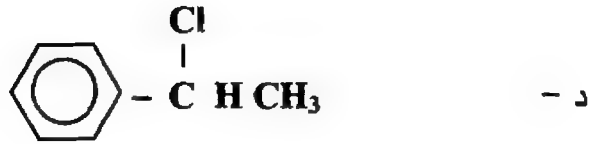
- أ- 1- بيوتين .
و- 3- ميثيل - 4- هبتانول .
ب- 2- بيوتانول .
ز- بيوتيل بروبييل أثير .
ج- 3- ميثيل - 3- هبتانول .
ح- ثنائي بيوتيل أثير .
د- 1- بيوتانول .
ط- بيوتيل الليثيوم .
هـ- 4- أوكستانول .

8- أكمل المعادلات التالية :

- أ- أيتوكسيد الصوديوم + فينول
ب- بروميد فنيل مغنسيوم + كحول أثيلي
ج- فينوكسيد الصوديوم + حامض الهيدروكلوريك
د- فينول + هيدروكسيد الصوديوم

9- أكتب خطوات التفاعل التي يمكنك بواسطتها تحويل 2- فنيل أيثانول الي كل
من المركبات التالية :-





10- بين بتفاعلات كيميائية بسيطة كيف يمكنك التمييز بين كل من أزواج

المركبات التالية . أكتب المعادلات لكل اختبار مع ذكر مشاهداتك .

أ- كحول البروبيل وكحول الأيزوبروبيل .

ب- كحول البروبيل و 1-كلوروبروبان .

ج- فينول و 3-هكسانول .

د- كحول البيوتيل الثلاثي والأيثانول .

الباب الثامن

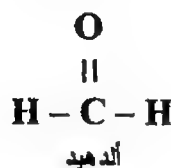
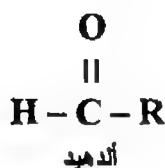
الألديهيّات والكيّتونات

الباب الثامن

" الأليدهيدات والكيئونات "

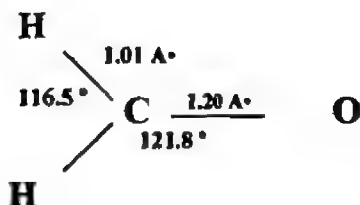
" ALDEHYDES & KETONES "

الأليدهيدات والكيئونات مركبات تحتوي علي مجموعة كاربونيل (C = O) فعندما تكون مجموعة الكاربونيل مرتبطة بمجموعة الكيل يسمى المركب بكيئون أما إذا ارتبطت بنرتي هيدروجين أو بذرة هيدروجين واحدة وبمجموعة ألكيل فإن المركب يسمى بالأليدهيد .



تركيب جزيئة مركبات الكربونيل :-

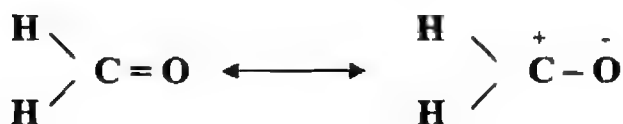
يمكن التعرف علي تركيب مركبات الكربونيل وذلك عبر دراسة المدارات الجزيئية لمركب الفورمالليدهيد - أبسط مركب ينتمي الي هذا النوع من المركبات - ويوضح الشكل القياسات العملية لأطوال الروابط وقيم زوايا الروابط .



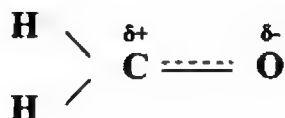
إن ذرة الكربون مهجنة sp^2 وترتبط برابطتين سيجما (σ) مع نرتي هيدروجين وبرابطة سيجما واحدة مع ذرة أكسجين . وشكل الجزيئة الفراغي يكون مسطح (مستوي) وزوايا الروابط (H - C - O) و (H - C - H) تكون قريبة الي

120 درجة . وبتداخل مدار P_z الباقي لذرة الكربون مع مدار P_2 للأكسجين حيث تتكون رابطة باي (π) . ان للأكسجين - إضافة لرابطتي π و σ زوجين من الالكترونات غير المشتركة تحتلان المدارين الآخرين للأكسجين . كما أن للأوكسجين سالبية كهربائية أعلى مما للكربون لذلك يجذب الكتروني الرابطة نحوها بقوة . ونتيجة لذلك فإن الرابطة ($O - C$) تكون مستقطبة نحو الأكسجين ($O^{\delta-} - C^{\delta+}$) . ان هذا التأثير يكون أقوى علي الالكترونات الرابطة π ، حيث تتركز الكثافة الالكترونية حول الأوكسجين .

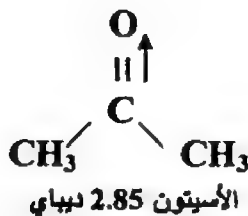
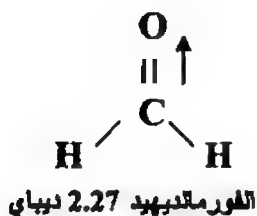
ويمكن توضيح هذا التأثير أيضاً بتراكيب الرزونانس لجزيئة الفورمالديهايد .



التي تهب الي الهجين الرزوناتي (التركيب الفعلي) للفورمالديهايد ويمكن تمثيل هذا التركيب الفعلي بخط منقطع يمثل الشحنة الجزيئية علي الكربون والأكسجين وخط متصل يمثل صفة رابطة جزئية لرابطة الكربون الأوكسجين ($C-O$) .

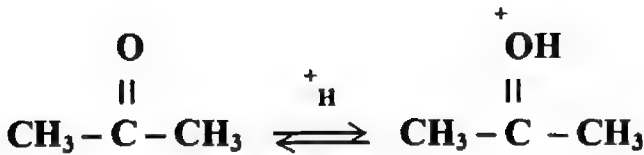


ان أحدي الظواهر الفيزيائية لاستقطاب الرابطة هو عزم ثنائي القطب العالي لمركبات الكربونيل . ان عزم ثنائي القطب للفورمالديهايد والأسيتون مثلاً هو 2.27 ديبياي و 2.85 ديبياي علي التوالي .



وتؤثر قطبية الرابطة هذه علي الخواص الكيميائية .

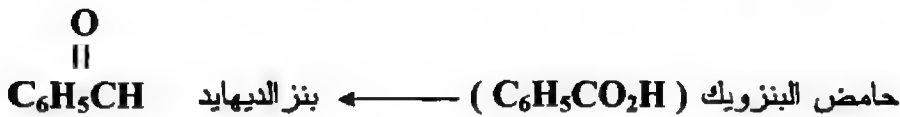
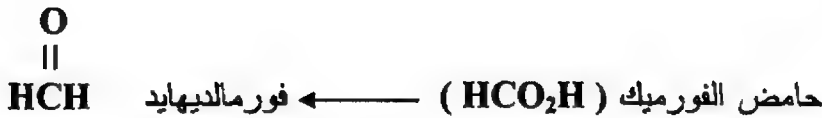
وسوف نجد أن ذرة الكربون الموجبة تتفاعل مع القواعد بسهولة وإن معظم تفاعلات مجموعة الكربونيل تعكس الاستقرار النسبي لأيون الكربونيوم . ويسلك زوجا الإلكترونات غير المشتركة علي أكسجين مجموعة الكربونيل كقاعدة وككاشف باحث عن النواة . فالأستون مثلاً يسلك في المحاليل الحامضية كقاعدة لويس ، حيث يضيف إليه بروتون الحامض الي درجة ما :-



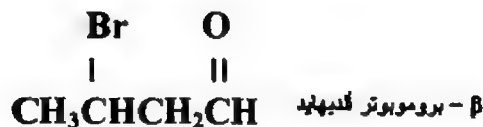
تسمية الأليدهيدات والكيتونات :-

أن الأسماء الشائعة للأليدهيدات مشتقة من أسماء الأحماض الكربوكسيلية المقابلة . وذلك بإستبدال المقطع (يك) من اسم الحامض المقابل .

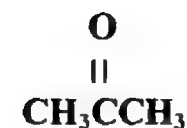
مثال علي ذلك :-



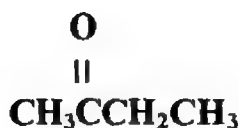
أما المجاميع المعوضة علي سلسلة الكربون فتعين مواقعها بالأحرف اللاتينية α , β , γ الخ ابتداء من ذرة الاتي تلي مجموعة الكربونيل :



والأسماء الشائعة للكيتونات مشتقة من أسمى الجذرين المرتبطين بمجموعة الكربونيل
ثم إضافة كلمة كيتون :

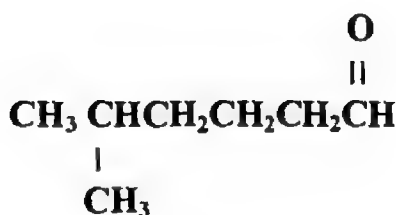


ثلاثي مثيل كيتون



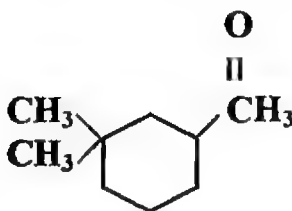
أثيل مثيل كيتون

ولثلاثي مثيل كيتون اسم شائع آخر هو الأسيتون
عند اتباع نظام (IUPAC) في تسمية الألد依يدات نختار أطول سلسلة كربون
ويضاف المقطع (ال) (al) الي مؤخرة اسم الألكان المقابل وتطبق القواعد الأخرى
في تسمية المركبات العضوية بنفس الطريقة السابقة :



5-مethyl هكسانل

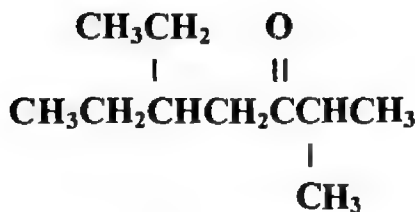
وعند وجود مجموعة ألد依ايد مرتبطة بحلقة أليفاتية تسمى المجموعة كاربوالد依ايد



3.3 ثلاثي مثيل سايكلو هكسان كاربوالد依ايد

وأسماء (IUAPC) للكيتونات مشتقة أيضاً من الألكانات المتناظرة حيث يضاف الي
مؤخرة الأسم : ون (One) . وهنا أيضاً تتبع قواعد تسمية المركبات العضوية

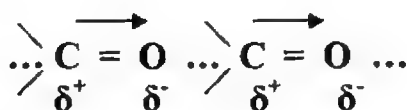
الموضوعة من قبل (IUAPC) حيث نختار أطول سلسلة كربون مستمرة تحتوي على مجموعة الكربونيل (الكيتون) ومن ثم نرقم السلسلة من الطرف الذي يعطي ذرة كربون مجموعة الكربون أقل رقم .



2- مثيل - 5 أثيل - 3 - هيكسيل

الخواص الفيزيائية :

لقد وجدنا عند دراستنا لتركيب مجموعة الكربونيل أنها تكون مستقطبة لذلك فإن الألكايدات والكيتونات مركبات قطبية تغلي في درجات حرارة أعلى من الألكانات التي لها أوزان جزيئية مقاربة لها بسبب التجاذب القطبي بين الجزيئات .



وتظهر الفروق في درجات الغليان بشكل واضح مع الجزيئات الصغيرة مثل الفورمالديهايد (الوزن الجزيئي 30 ودرجة غليانها - 21) الذي يغلي ب 68° أعلى من الأيثان (الوزن الجزيئي 30 ودرجة غليانه - 89) .

الا أن هذه الفروق تقل كلما ازداد طول سلسلة الكربون (الجزء غير القطبي من الجزيئة) . فنلاحظ أن درجة غليان 2 - دويكانون (الوزن الجزيئي 184) هو 247° م ودرجة غليان تراي ديكان (الوزن الجزيئي 184) هو 235° (الفرق هما 12 درجة فقط) .

ولمست لمركبات الكربونيل القدرة على تكوين أوامر هيدروجينية قوية بين جزيئاتها . لذلك فإن درجات غليانها تكون أقل من الكحولات . وللمقارنة تأخذ السلسلة

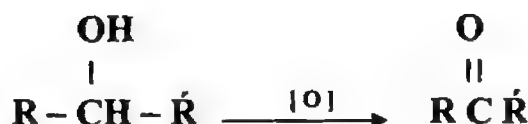
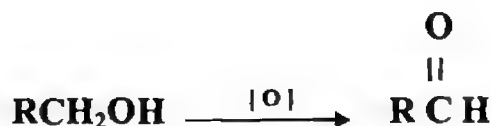
التالية من المركبات التي لها أوزان الجزيئية متقاربة (أوزانها الجزيئية بين 58 و 60) .

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} \end{array}$	$\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
بروبانول	أستون	بيروبيوالديهيد	البيوتان
97.2	56.1	49	درجۃ القليان 0.5

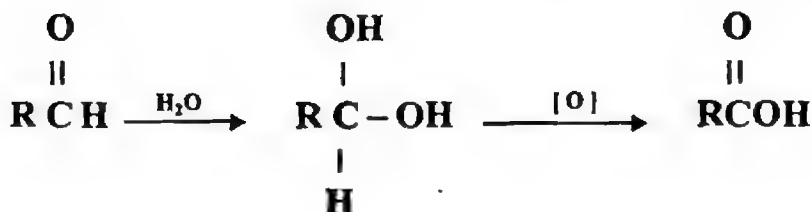
تحضير الألدیهيدات و الكيتونات :-

أ- أكسدة الكحولات :-

يمكن تحضير الألدیهيدات أو الكيتونات بواسطة أكسدة الكحولات . . ان أكسدة الكحول الأولي تؤدي الي الألدیهيد أما أكسدة الكحول الثانوي فينتج كيتوناً .



ويكون الألدیهيد الناتج في المحيط المائي هيدرات مع الماء مما يزين من سرعة أكسدة الألدیهيد الي الحامض الكربوكسيلي المقابل .



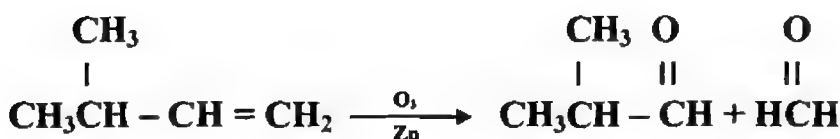
ولتجنب استمرار أكسدة الكحولات الأولية فإن من الضروري إجراء الأكسدة في مذيب لا هيدروكسيلي (أي لا يحتوي علي مجموعة هيدروكسيل) . وبهذه الطريقة يمكن إجراء تفاعل الأكسدة بصورة إنتقالية الي الألكيهيدات .

ومن جملة المذيبات اللاهيدروكسيلية المستعملة الكلورفورم (CHCl_3) أو ثنائي كلوريد الميثان (CH_2Cl_2) . أما المواد المؤكسدة فتستعمل تلك التي تكون سهلة الذوبان في المذيبات المذكورة مثل ثالث أكسيد الكروم مع جزيئيتين من البريدين ($2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CrO}_3$) .



ب- أكسدة الألكينات بواسطة الأوزون (الأوزنة) :-

يمكن تحضير الألكيهيدات والكيونونات بواسطة الإنشقاق التأكسدي لرابطة مزدوجة بواسطة الأوزون



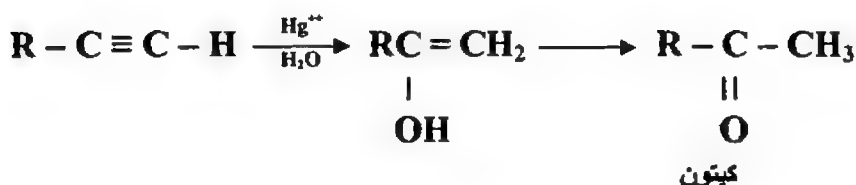
3- ميثيل-1-بيوتين

درجات الغليان لبعض الألددهيدات والكيتونات

اسم المركب	التركيب البنائي	درجة الغليان
<u>الألددهيدات :</u>		
فورمالدهيد	HCHO	21-
أستالدهيد	CH_3CHO	21
بروبونالدهيد	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	49
بنتالدهيد	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	76
هكسال	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$	103
هبتال	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO}$	153
اوكتال	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$	171
نونال	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHO}$	192
ديكانال	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CHO}$	209
<u>الكيتونات :</u>		
أيتون	CH_3COCH_3	56
2- بيوتانول	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	80
2- بنتانول	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	86
2- هكسانول	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	128
3- هكسانول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	125
2- اوكتانول	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	173
2- دكانول	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	210

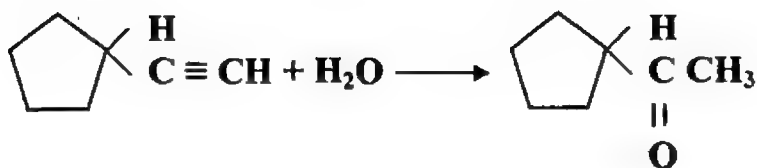
ج- إضافة الماء الي الألكينات :

عند إضافة الماء الي الرابطة الثلاثية يتكون مركب أولي غير مستقر يسمى الأينول ويتحول حالة تكونه الي الألديهيد أو الكيتون المقابل الأكثر إستقراراً . ان هذه التفاعلات غالباً ما تحفز بواسطة أيون الزئبقيك وحامض الكبريتيك .

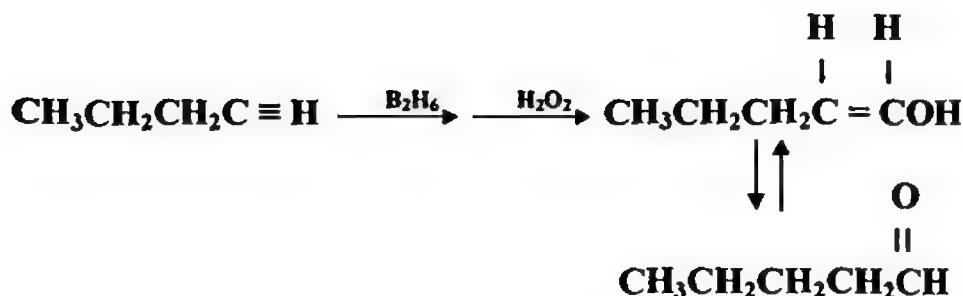


أو الألديهيد إذا كانت $H = R$

مثال :-



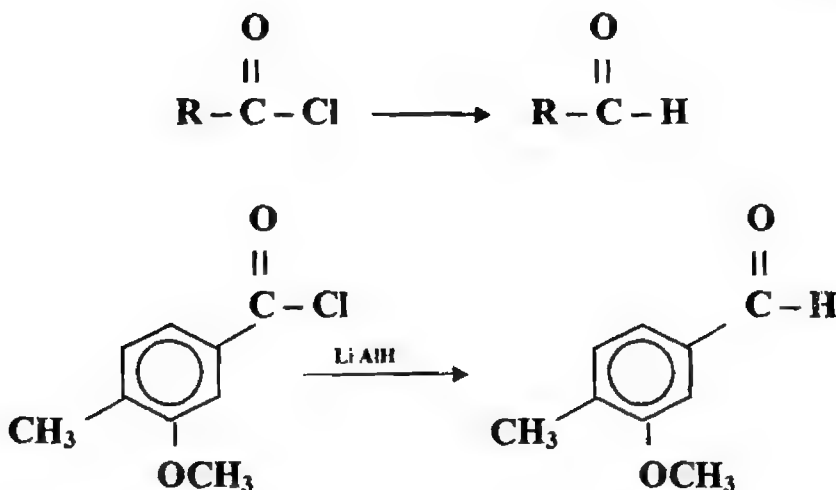
والإضافة غير المباشرة للماء يؤدي الي تكوين الألديهيدات .



د- من مشتقات الأحماض الكربوكسيلية :-

يختزل هاليدات الأسيل الي الألكيهيدات بواسطة هيدريد ثلاثي بيوتوكسي الليثيوم الأروميوم (LiAlH_4 [$\text{OC}(\text{CH}_3)_3$]₃) في درجات حرارة منخفضة (-78 م) .

مثال :

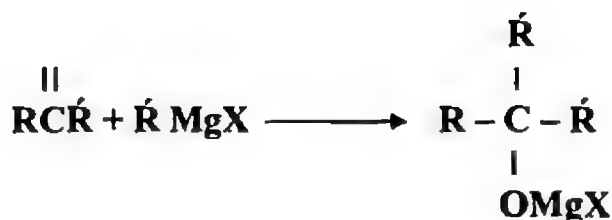


وتوجد عدة طرق لتحضير الكيتونات معتمدة علي استعمال مشتقات الأحماض الكربوكسيلية : تتفاعل هاليدات الاسيل مع كواشف جرينيارد .

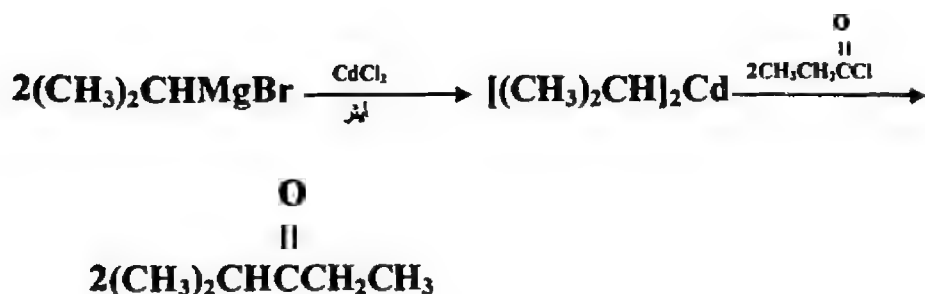
مثلاً :



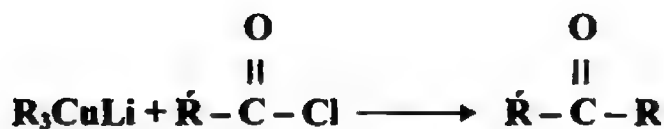
وهذا التفاعل جيد لتحضير الكيتونات . الا ان وجود زيادة من كاشف الجرينيارد قد يؤدي الي تفاعله مع الكيتون الناتج وتكوين الكحول الثالثي .



وللسيطرة على ناتج التفاعل تستعمل مركبات عضوية فلزية تكون أبطئ تفاعلاً مع الكيتون الناتج مثل الكاديوم العضوي (R_2CCl) ويحضر المركب بإضافة كلوريد الكاديوم الي محلول الأيثر لكاشف جرينيارد . وعند معاملته مع هاليد الحامض يتكون الكيتون .



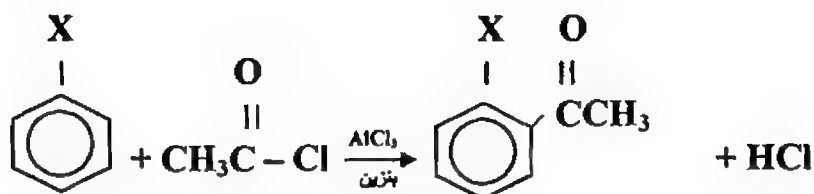
ويتم التفاعل فقط مع الكاديوم العضوي المحتوي علي مجموعة الكيل أولية أو فنيل . ولا تتفاعل هذه المركبات عند احتوائها علي مجاميع الكيل ثانوية وثالثية . ومن المركبات العضوية الفلزية الأخرى المستعملة لتحضير الكيتونات ، ثنائي الكيل نحاسات الليثيوم (**Lithium dialkyl Cuprate**) .



تتلي أكيل نحاسات الليثيوم

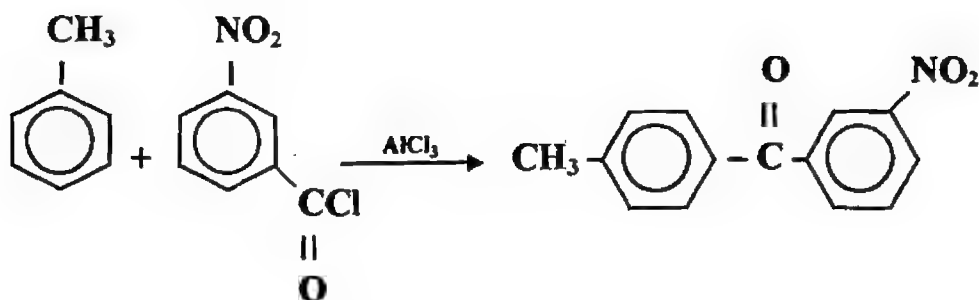
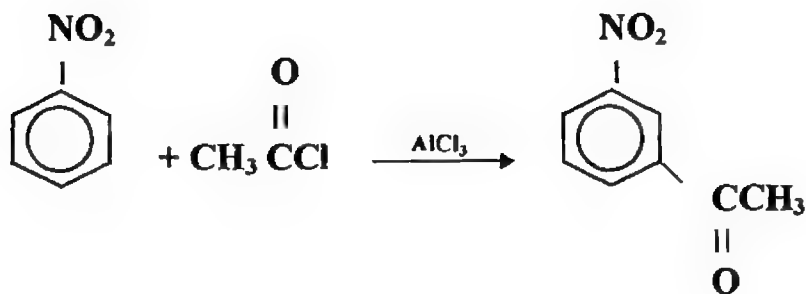
تفاعلات خاصة بتحضير الكيتونات :

1- تفاعل فريدل - كرافتس (الأسيلة) :-



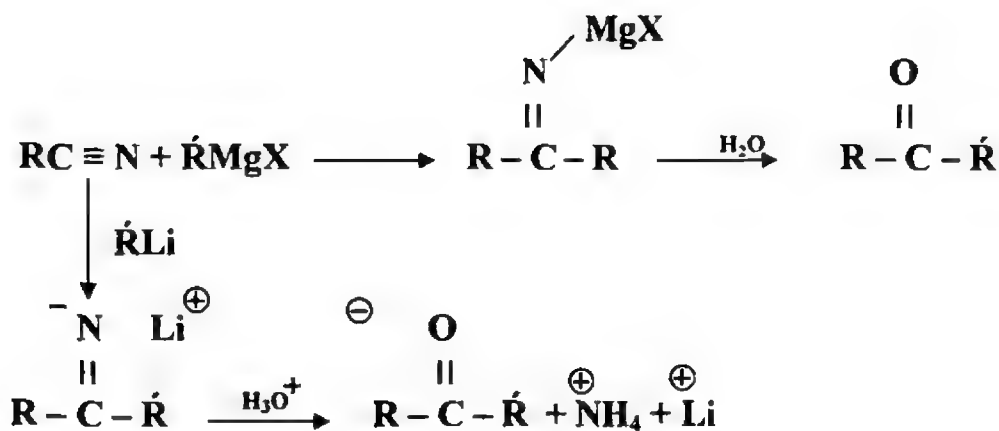
(ويعتمد موقع دخول مجموعة الأسيل في الحلقة علي توجيه المجموعة X)

مثال :-

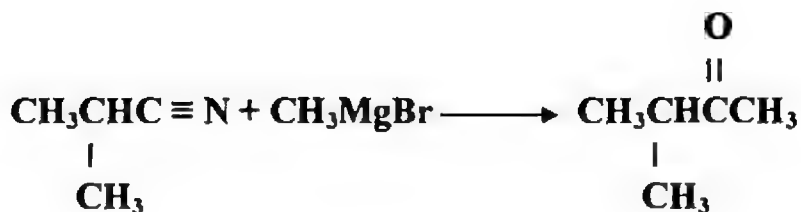


2- تفاعل النائترات (Nitriles) مع كاشف جرينيارد أو مع مركبات الليثيوم

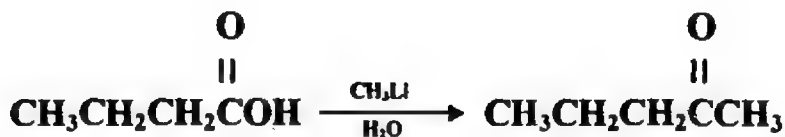
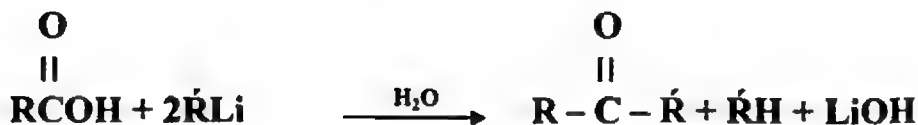
العضوية (RLi) :-



مثال :-

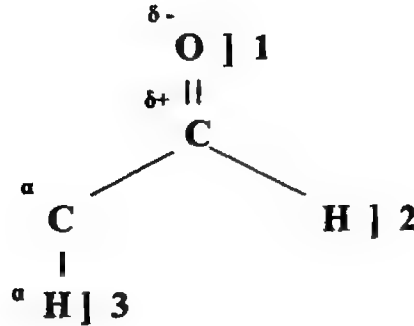


3- تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع مركبات الليثيوم العضوية :



التفاعلات الخاصة بمجموعة الكربونيل :

يمكن تصنيف تفاعلات الألد依يدات والكيٲونات الي ثلاثة أنواع :-

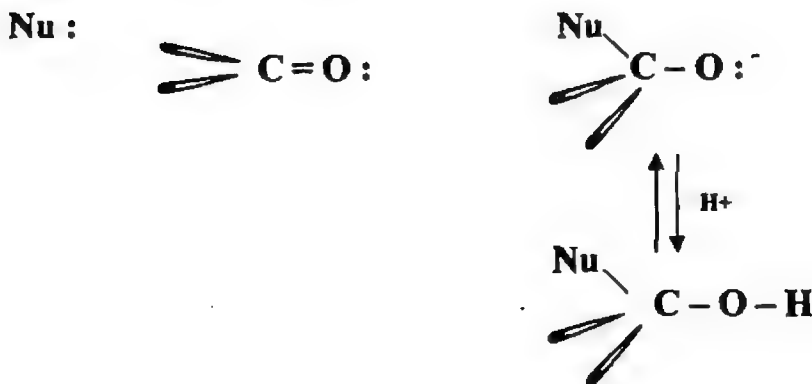


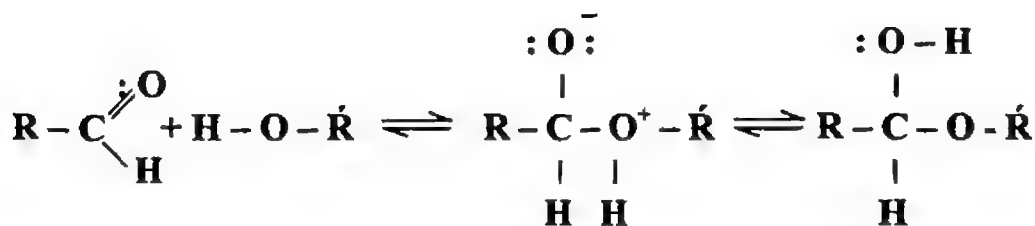
أولاً :- (أ) تهاجم القواعد أو الكواشف الباعثة عن النواة ذرة كربون مجموعة الكربونيل الحاملة لشحنة موجبة جزئية .

(ب) تهاجم الكواشف الباعثة عن الإلكترونات أكسجين مجموعة الكربونيل القاعدية .

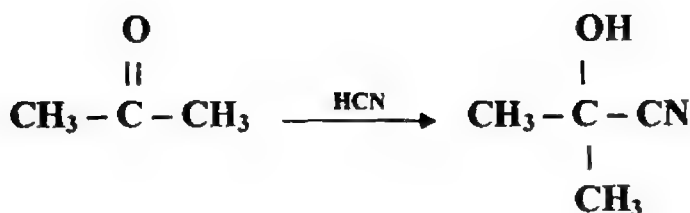
ثانياً : يدخل هيدروجين مجموعة الألد依يد ب بعض التفاعلات (لا يشتمل الكيٲونات لعدم احتوائها علي مثل هذا الهيدروجين) .

ثالثاً : الهيدروجين α - علي الكربون α - المجاور لمجموعة الكربونيل يكون فعالاً ويدخل في تكوين أينولات وأيونات الأينولات .



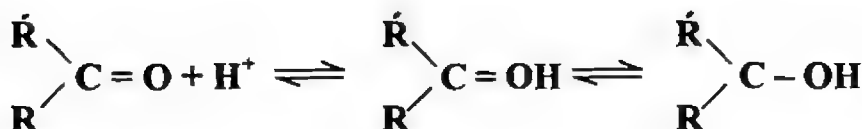


هيمي اسيتال



سيانو هيدرين

قد تحدث تفاعلات الإضافة الباعثة عن النواة بميكانيكية ثانية تعتمد علي التحفيز الحامضي .

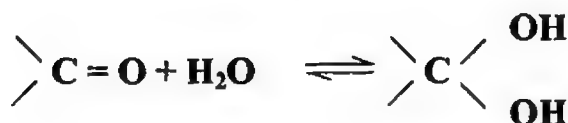


وبالطبع فإن مثل هذه الميكانيكية نتوقع أن تحدث في محيط حامضي قوي . فالخطوة الأولى من التفاعل تتم بمهاجمة زوج الكترونات الأكسجين غير المشتركة للبروتون وبذلك تزداد سعة البحث عن الألكترونات لذرة الكربون الكاربونيل بسبب اكتسابها شحنة كما يتضح في التراكيب الواهبة للهجين الرزوناتى .

ونلاحظ أن هذه التفاعلات تكون المركبات المتفاعلة والنتيجة في حالة توازن . ويعتمد إتجاه التفاعل علي تراكيز هذه المواد . ان ناتج تفاعل الإضافة الباعث عن النواة هذه يمكن أن يكون ثابتاً . وقد لا يكون المركب الناتج مستقراً ويتحول بعد فقد جزيئة ماء الي ناتج أكثر استقراراً .

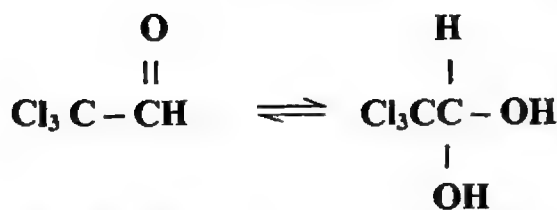
أ- إضافة الماء (الهيدرات) :-

إن إضافة الماء إلى الألد依يدات أو الكيتونات ينتج مركبات توأمية الهيدروكسيل (Geminal diols) ولا يعتبر هذا التفاعل مهماً من ناحية التحضير لأن الهيدرات الناتجة غير مستقرة وتتحول مرة أخرى إلى مركب الكربونيل .



تتلقى الهيدروكسيل التوأمة

ويمكن الحصول على بعض الهيدريدات المستقرة مثل :

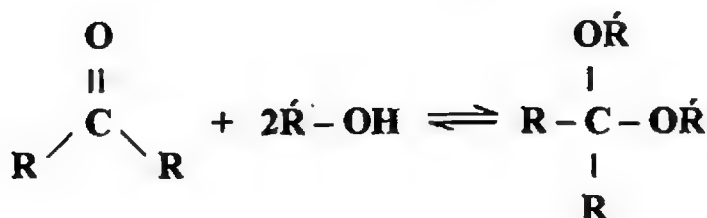
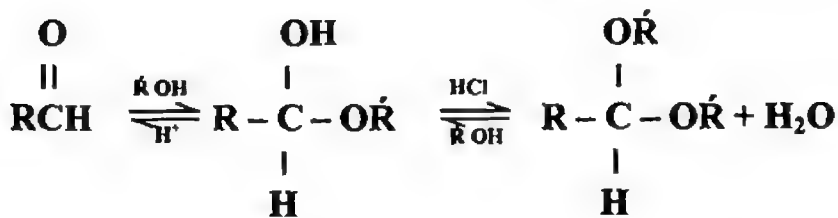


ثلاثي كلور واسبيناليد بهيد
(الكلورال)

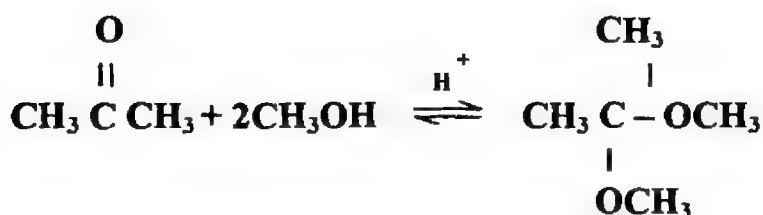
كلورال هيدرات

ب- إضافة الكحولات : الأستينات والكيتالات :-

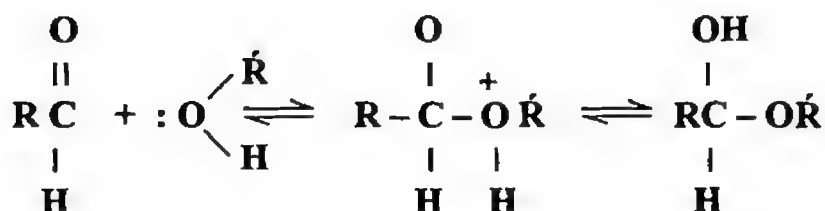
تضاف الكحولات إلى مجموعة كربونيل الألد依يدات والكيتونات بوجود الأحماض وتنتج الأستينات أو الكيتالات



يعامل مركب الكربونيل مع زيادة من الكحول الجاف وقليل من الحامض المحفز (غالباً ما يستعمل كلوريد الهيدروجين) . ويزال الماء المتكون لمنع التفاعل العكسي بالتقطير . ان الكيتالات تكون عادة صعبة التكوين من الكيتونات بهذه الطريقة ولا توجد أمثلة عديدة في هذا الصدد . وتفاعل الأسيتون مع الكحولات واحد من الأمثلة النادرة للتفاعلات من هذا النوع .

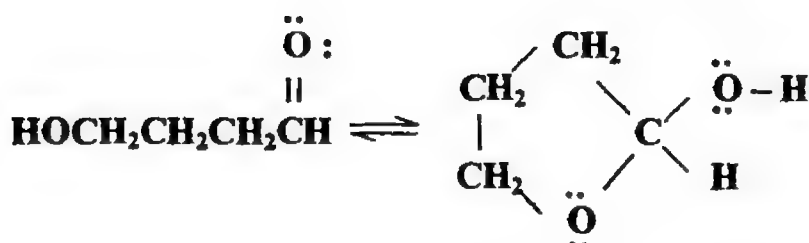


ويحدث التفاعل من خلال الإضافة الباعث عن النواة للكحول وتكون مركب يسمى ب الهيمي اسيتال Hemi acetal أو الهيمي كيتال (Hemi ketal) .



(غير مستقر ولا يمكن فصله)

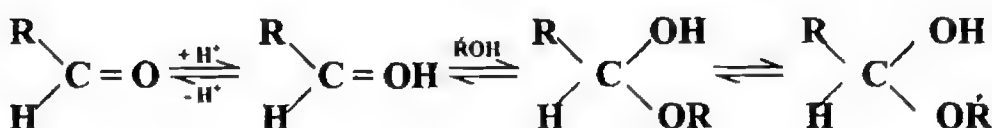
ان الهيمي اسيتالات ذات السلسلة المفتوحة (لا حلقية) غير مستقرة ولكن أمسينالات الحلقية أكثر استقراراً .



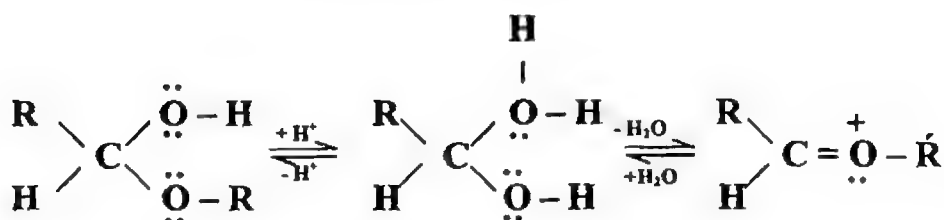
ونلاحظ هنا ان مجموعتي الكربونيل والهيدروكسيل هما في نفس المركب وهو حلقة خماسية مستقرة (بدون هذا الترتيب لا تتكون مركبات همي أسيتال حلقية) لذلك نجد أن معظم السكريات المختزلة موجودة بصورة رئيسية بشكل همي أسيتال حلقى أصلاً .

فإذا امرر في محلول الديهايد في كحول غاز كلوريد الهيدروجين فإن الهمي أسيتال المتكون أولاً يتفاعل مع جزيئة أخرى من الكحول ويتكون الأسيتال . وكما يلاحظ من معادلة تكوين الأسيتال . ان الأسيتال يحتوي علي مجموعتي (OR^-) مرتبطين بذرة الكربون المركزية (CH) .

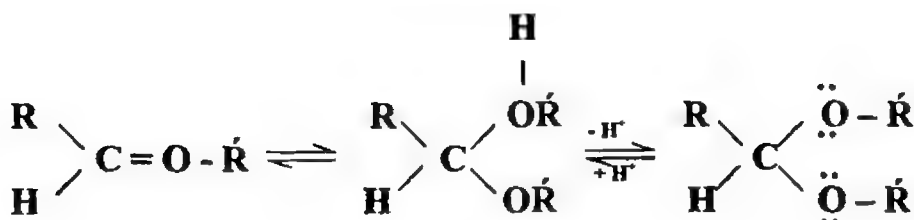
وتتضمن ميكانيكية تكوين الأسيتال - بالإضافة الي خطوات تكوين الهمي أسيتال - لفظ جزيئة ماء يحفره بالحامض ومن ثم إضافة الجزيئة الثانية للكحول .



(تكوين همي أسيتال بالتحفيز الحامض)

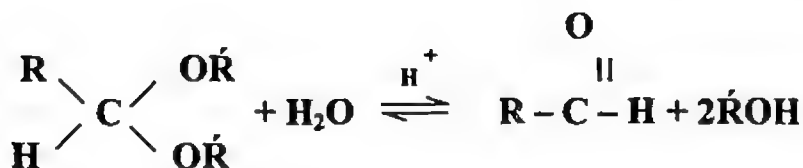


(الإزالة المحفزة لجزيئة ماء)



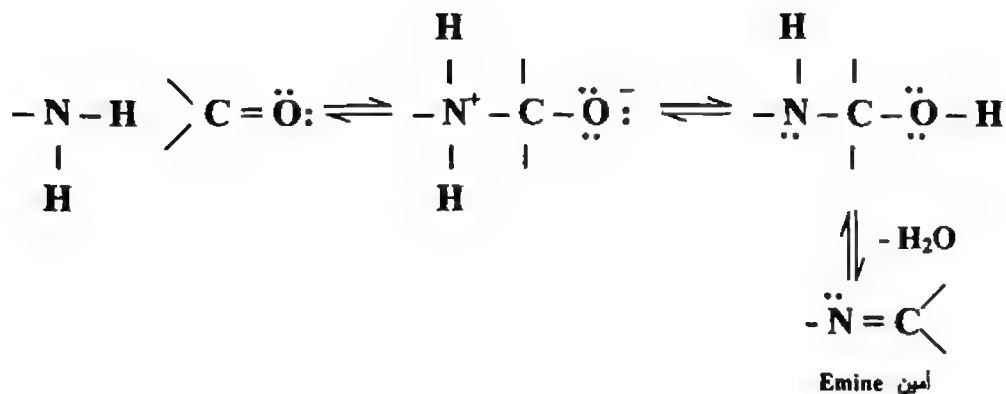
أسيتال

وبما أن هذه التفاعلات عكسية فإن الأسيتال يمكن أن يتحلل في الوسط المائي بوجود المحفز الي الألدهايد والكحول .

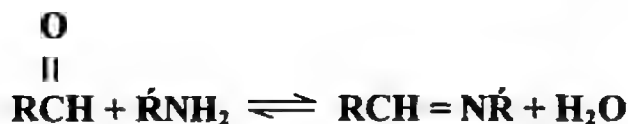


ج- إضافة مشتقات الأمونيا :-

تتفاعل الألدیهيدات والکیتونات مع الأمونيا ومشتقاته وحسب الخطوات الموضحة أدناه .



وتتفاعل الألدیهيدات مع الأمينات المعوضة بطريقة مماثلة مكونة أمينات معوضة - أو ما يسمى بقواعد شيف (Schiff bases)



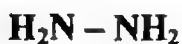
ونطلق علي مثل هذه التفاعلات حيث تتحد جزيئات مركبين لتكوين مادة جديدة واحدة - بعد فقد جزيئة ماء - بتفاعلات التكثف (Condensation reactions) ومن مشتقات الأمونيا :



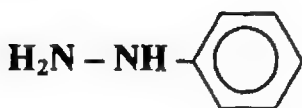
الصيغة العامة



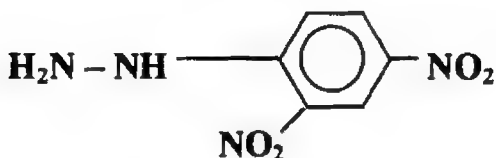
هيدروكسيل أمين



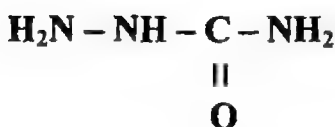
هيدرازين



فينيل هيدرازين



4.2 - ثنائي نيترو فينيل
هيدرازين

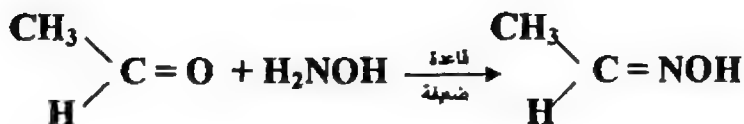
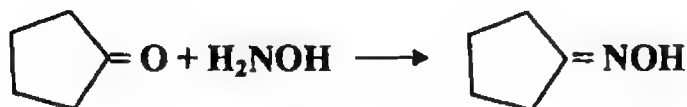


سيمي كاربازايد

تفاعلات التكوين :

ان نواتج تفاعل هذه المشتقات السابقة مع الألد依يدات والكيونات مركبات ثابتة ومتبلورة .

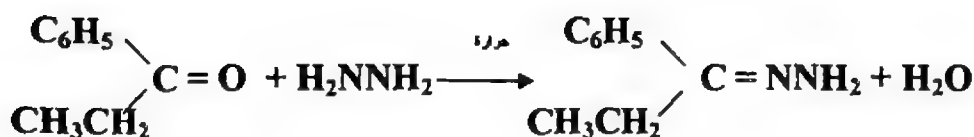
١- تفاعلات مركبات الكاربونيل مع هيدروكسيل أمين (مشتق الأوكسيم) Oxime :-



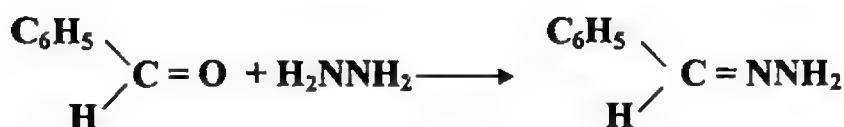
2- مع الهيدرازين (مشتق الهيدرازون) :



هيدرازون Hydrazone

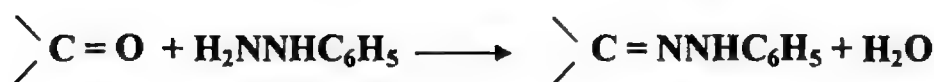


أسيتون

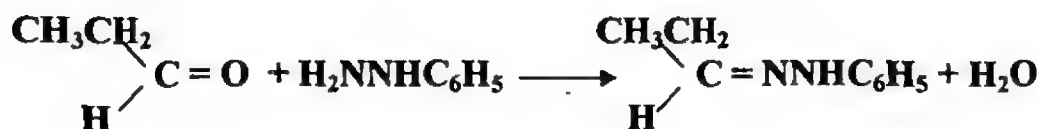
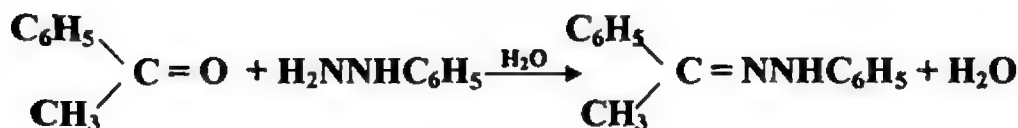


بنزالديهيد

3- مع فينيل هيدرازين (مشتق فينيل هيدرازين) :

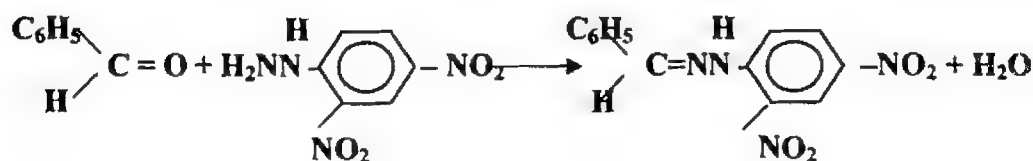
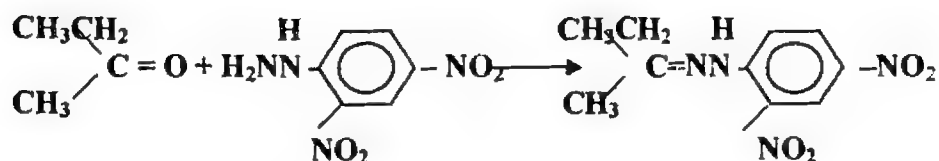
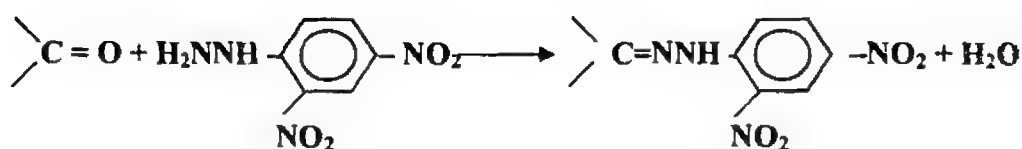


فينيل هيدرازون

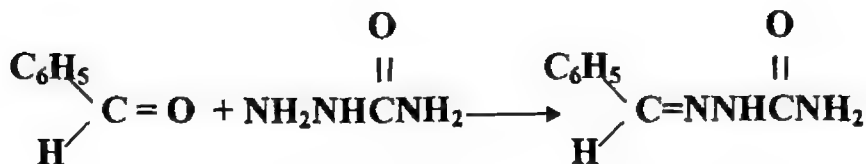
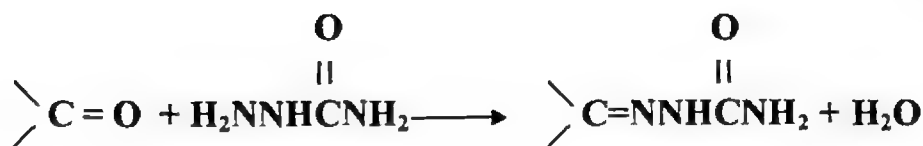


بروبونالديهيد

4- مع 4.2 - ثنائي نيترو فنييل هيدرازين :



5- مع سيمي كربازايد (مشتق سيمي كربازون)

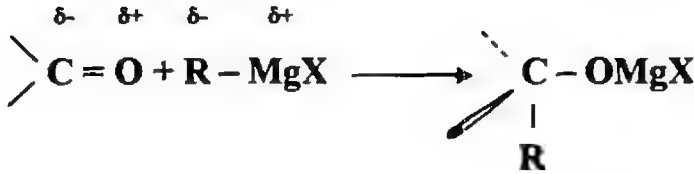


سايكلوهكسان

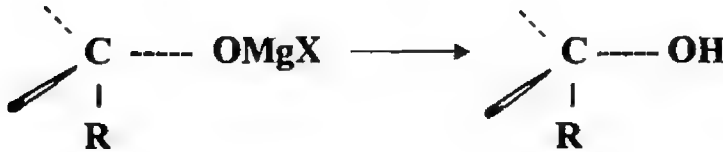
سيمي كربازون سايكلوهكسان

د- إضافة كاشف جرينيارد والكواشف الفلزية العضوية الأخرى :

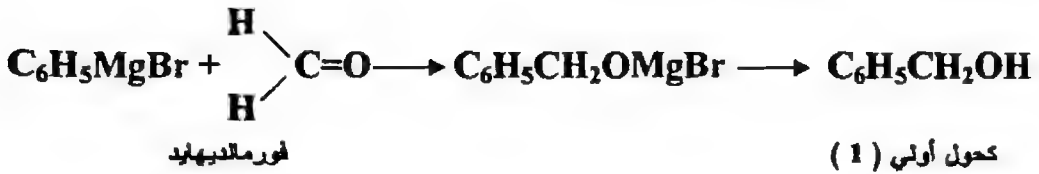
ان فلز المغنسيوم يكون رابطة مع كربون الهاليد (C - Mg) وأن هذه الرابطة مستقطبة بإتجاه الكربون ($C^{\delta-} - Mg^{\delta+}$) وبذلك نجد أن كواشف جرينيارد - كذلك جميع المركبات الفلزية العضوية - تتفاعل بسرعة مع مجاميع الكربونيل حيث يضاف الجزء السالب من الكاشف (الكربونيل) الي الطرف الموجب من مجموعة الكربونيل (كربون الكاربونيل) .



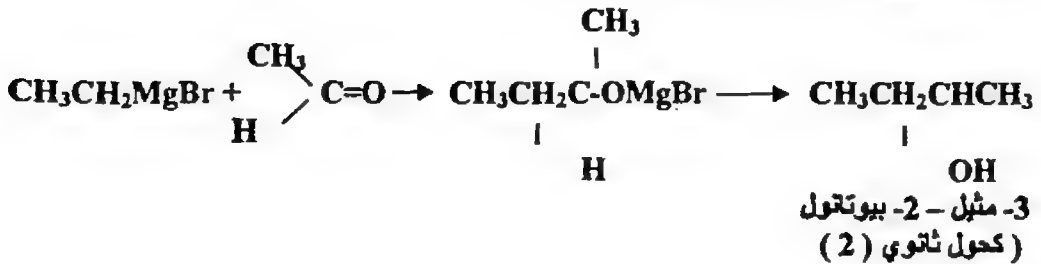
وبإضافة مصدر للبروتون (الماء ، الكحول ، الأمونيا ، أو حامض) يتحرر الكحول .



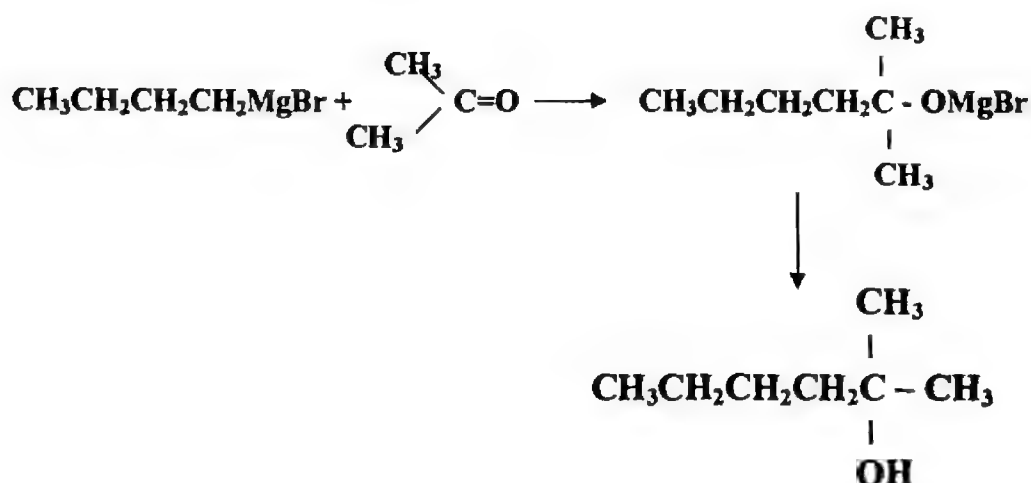
1- تفاعل الألد依هيدات مع الكاشف :



ومن الألد依هيدات نحصل علي كحولات ثانوية .

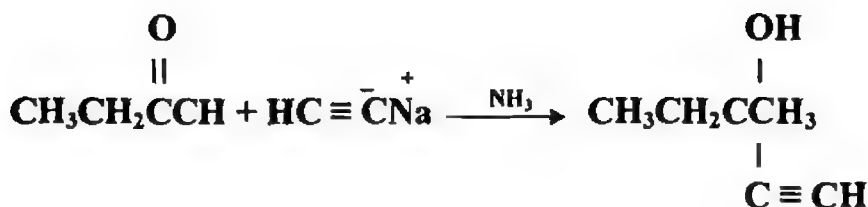


أما مع الكيتونات فإننا نحصل علي كحولات ثالثة .



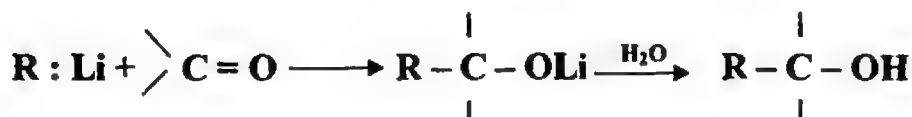
2- تفاعلات إضافة أيونات الأسيتالايد (Acetylide ion) :-

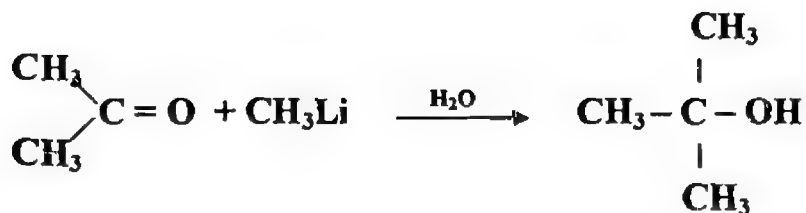
لقد بينا أن أيونات الأسيتالايد يسلك ككواشف قاعدية (الباحنة عن النواة) في تفاعلات التعويض SN_2 وتتفاعل مع الألكيديدات والكيتونات حيث تضاف الي مجموعة الكربونيل .



3- تفاعلات إضافة ألكيلات الليثيوم :-

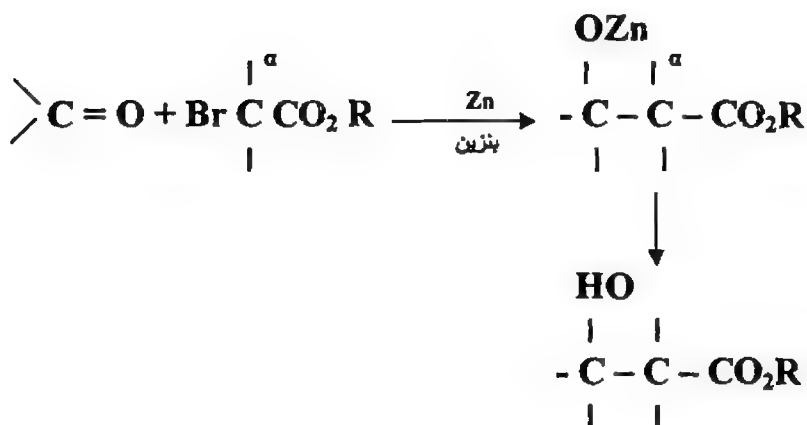
تشبه هذه التفاعلات تفاعلات كاشف كرينيا رد مع الألكيديدات والكيتونات



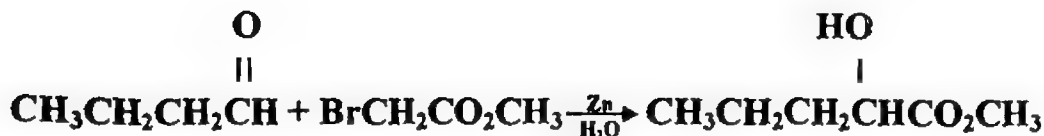


4- تفاعل ريفورماسكي :-

تتضمن هذه التفاعلات المشابهة في الأساس لتفاعلات كاشف جرينيارد إضافة كواشف الزنك العضوية ويكون أسترات بتيهايدروكسي . ويتضمن التفاعل معاملة الألد依يدات والكيتونات مع أسترات ألفا برومو بوجود فلز الزنك .

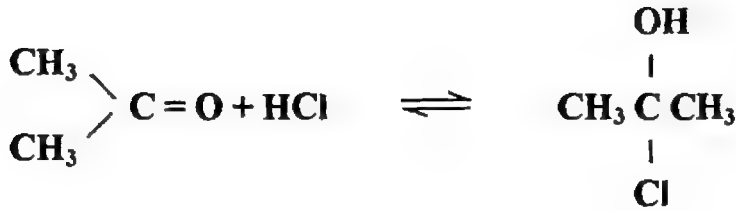


ان فعالية كاشف الزنك العضوي هي أقل من فعالية كاشف كرينيارد لذلك فإنه لا يضاف الي مجموعة الأستر .



هـ- إضافة سيانيد الهيدروجين (HCN) :-

تضاف معظم الحوامض الي مجموعة الكربونيل الا أن المركبات الناتجة ليست ثابتة فمثلاً أن حالة الإتزان مع حامض الهيدروكلوريك يميل الي الجانب الأيسر ولا يمكن فصل ناتج الإضافة هذا .

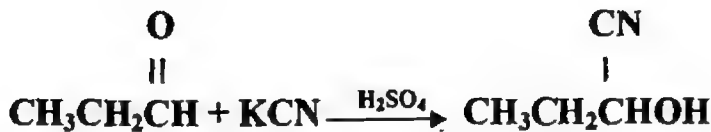


أما مع HCN فيمكن أن يضاف الي مركبات الكربونيل ويكون الناتج مركباً مستقراً ويعرف بسيانو هيدرين (Cyanohydrin)



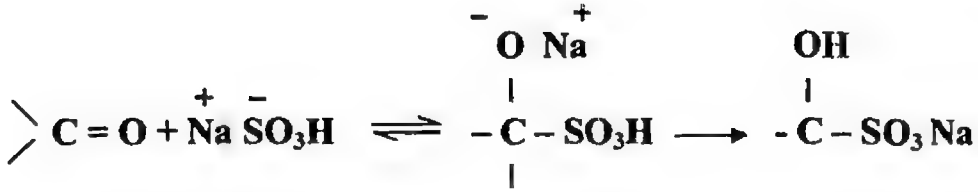
سيانو هيدرين الأسيتون

ولسمية HCN العالية فإن إستعمال الحامض مباشرة نادراً جداً . والطريقة الأكثر إتباعاً هو تحضير HCN أنياً في محلول التفاعل وذلك بإضافة حامض الكبريتيك الي مزيج من مركب الكربونيل وسيانيد البوتاسيوم أو الصوديوم .



و- إضافة بيروكسيد الصوديوم (NaHSO₃) :-

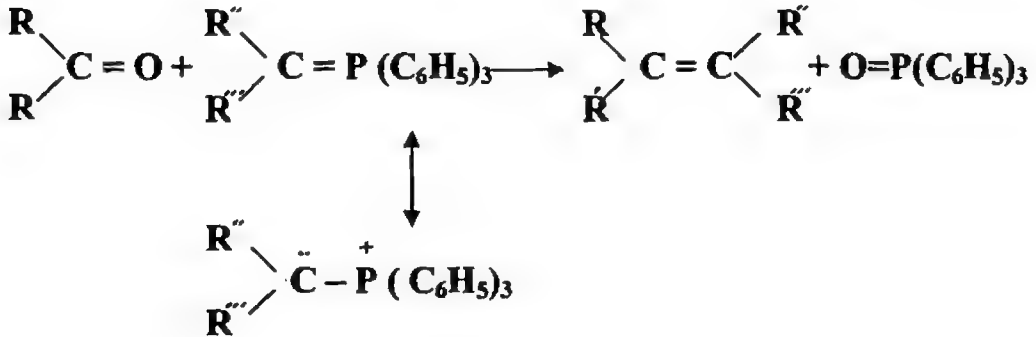
يضاف بيروكسيد الصوديوم الى مجموعة الكربونيل بطريقة مشابهة لإضافة HCN .



ناتج إضافة البيروكسيد غالباً ما تكون بلورية .

ز- تفاعل إضافة الفوسفوران = أيليدات (YLIDES) : تفاعل فيتك :-

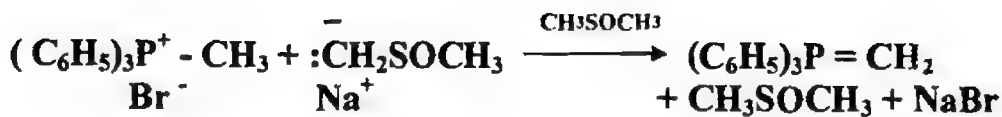
تتفاعل الأليدهيدات والكيثونات مع أيليدات الفوسفور معطية الكينات .



ويسمى هذا التفاعل بتفاعل فيتك . ويعتبر من التفاعلات المهمة في تحضير الألكينات . وتحضر الأيليدات بسهولة من ثالث فنييل فوسفين وهاليدات الألكيل حيث يتكون ملح الفوسفونيوم أولاً :-

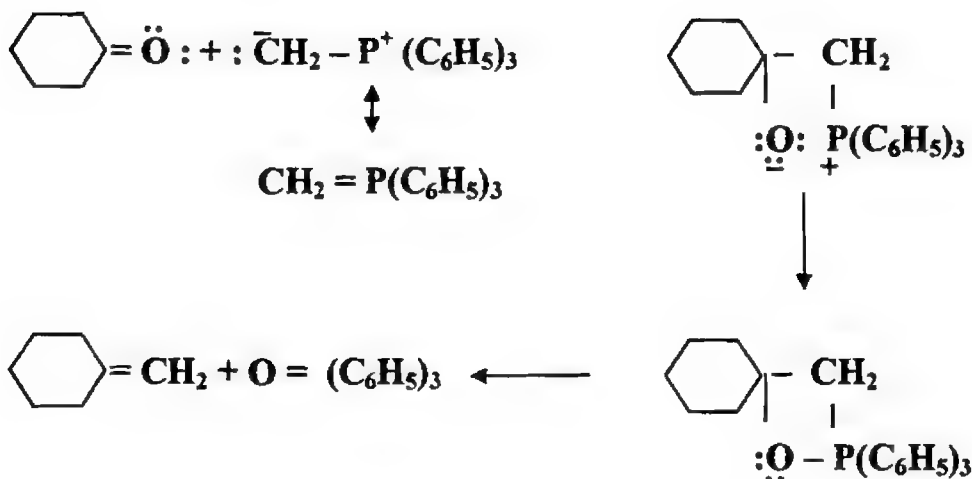


ويمكن أن يزال أحد ذرات الهيدروجين المرتبطة بكربون الألكيل بواسطة قاعدة قوية مثل بيوتيل الليثيوم ويكون الأيلد أو ما ما يسمى بالفوسفوران .

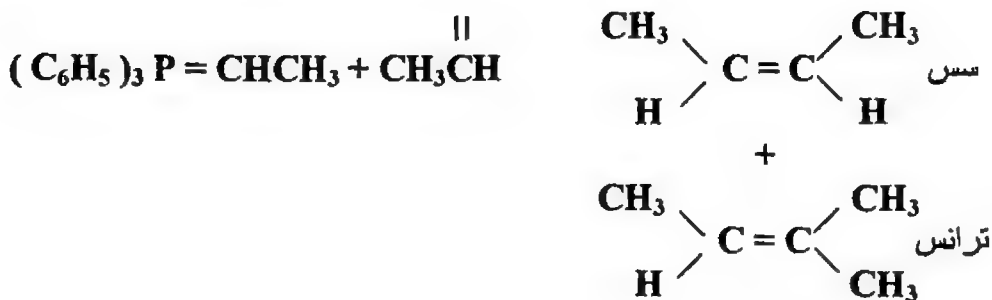


فوسفوران = أيلد

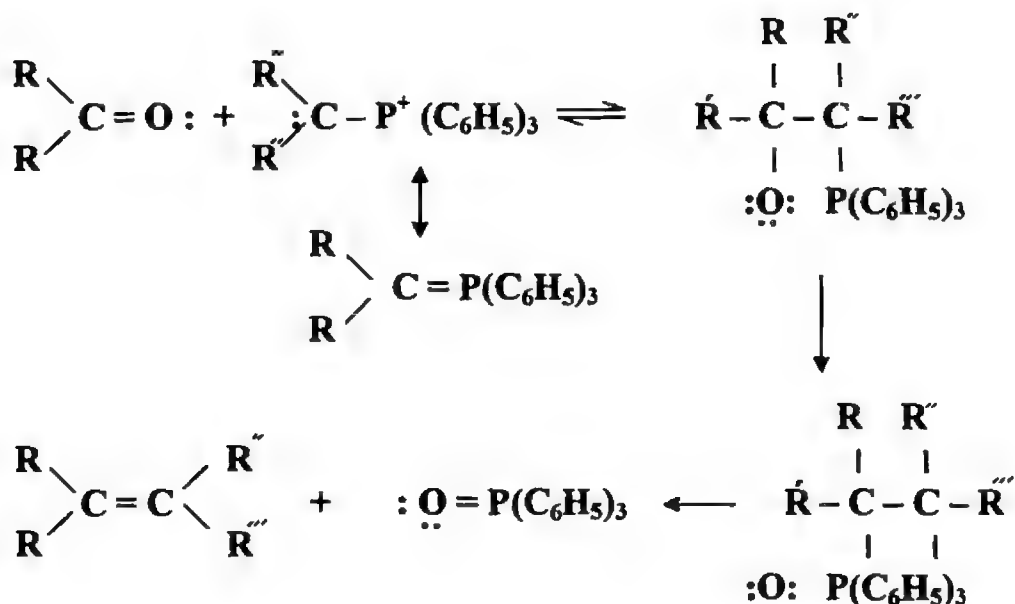
أثناء مثال علي تفاعل فيتك :



ان الألكين الناتج غالباً ما يكون مزيجاً من الأيزومرين - سس وترانس - ويعتمد ذلك بالطبع فيما إذا كان ترتيب المجاميع في مركب الكاربونيل أو الفوسفوران يسمح بتكوين أيزومرات هندسية .

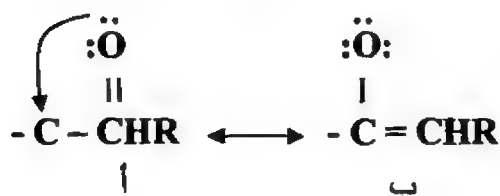


وتتضمن ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية :

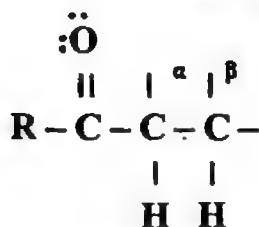


أيون الأينولات (Enolateion) : فاعلية الكربون - α :-

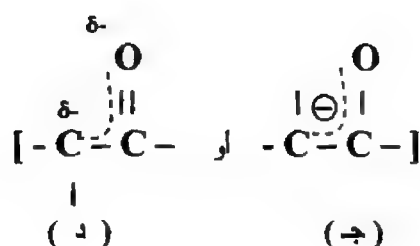
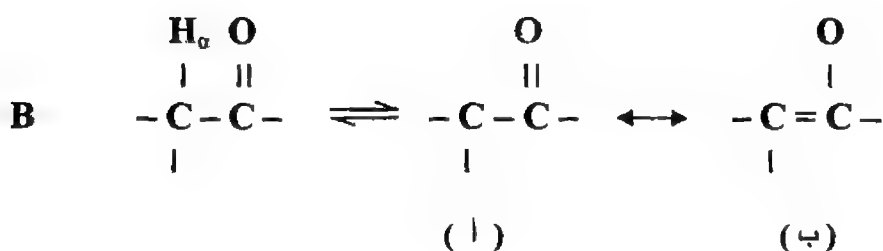
عند شرحنا لتفاعلات إضافة الماء الي الألكاينات تطرقنا الي نظام أسميناه بـ شكلي الأينول - الكيتو . وقد شرحنا أيضاً سبب عدم إستقرارية الشكل الأينولي وتحوله السريع الي الشكل الأكثر استقراراً (ثابتاً) السكيتوني :



ان الأوكسجين هو أكثر سالبيه كهربائية من الكربون لذلك تراح الكثافة الالكترونية نحو الأوكسجين . ويتضح من الشكل الكيتوني أن لذرات الهيدروجين - α المرتبطة بذرة الكربون ألفا خاصية حامضية غير عادية



وترجع حامضية ذرات الهيدروجين ألفا الي الإستقرار الرزوناتي للكربانيون الناتج من استخلاص البروتون ألفا من قبل القاعدة .



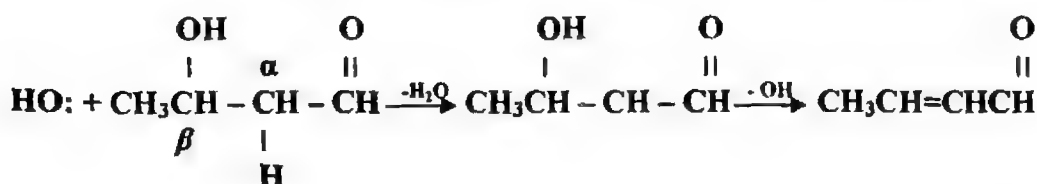
ونلاحظ ان الشحنة السالبة في أحد التركيبين الواهين تقع علي الكربون - ألفا (أ) وفي التركيب الثاني علي ذرة الأكسجين (ب) . والأخير أكثر هبة الي الهجين من التركيب الأول . حيث أن الأيون السالب الفعلي (الهجين المشتق لا يمثل أي من التركيبين المذكورين (أ و ب) . ويمكن تمثيله بتركيب يحمل فيه كل من الكربون والأكسجين جزء من الشحنة السالبة كما مبين في (ج) و (د) .

تفاعلات الإضافة الذاتية : تكاثف الدول : (Aldol Condensation)

عند معاملة اسيتالدهايد مع محلول هيدروكسيد الصوديوم ، تتكاثف جزيئتين منه ويتكون 3- هيدروكسي بيوتال بمنتوج 50 % ويسمي هذا التفاعل بتكاثف الدول وذلك لإحتواء الناتج المتكون عهلي مجموعة ألديهايد ومجموعة هيدروكسيل .

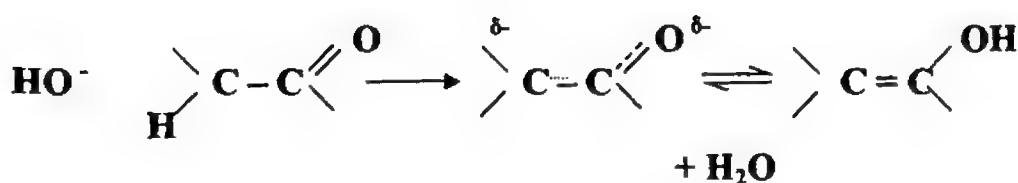


ان هذا التفاعل عام للألدهيدات التي تحتوي علي ذرة هيدروجين ألفا . وعند تسخين الناتج لفترة من الزمن يلفظ مجموعة الهيدروكسيل - بيتا (β) مع ذرة هيدروجين ألفا في الغالب بشكل جزيئة ماء . ونحصل علي ألدهايد ألفا - بيتا غير مشبع .

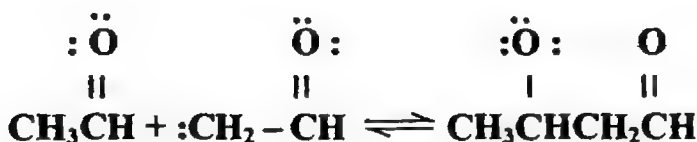


ويمكن وصف الميكانيكية المقترحة لتكاثف الدول بالخطوات التالية :

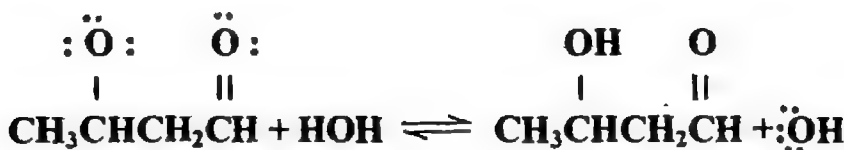
1- تسحب القاعدة البروتون من ذرة الكربون ألفا من جزيئة الألدهيد ويتكون كربونيل أو أيون أينولات .



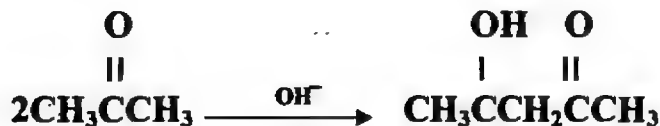
2- يسلك أيون الأينولات ككاشف باحث عن النواة فيهاجم ذرة كربون مجموعة الكربونيل لجزيئة أسيتالدهايد أخرى معطياً الكوكسيد .



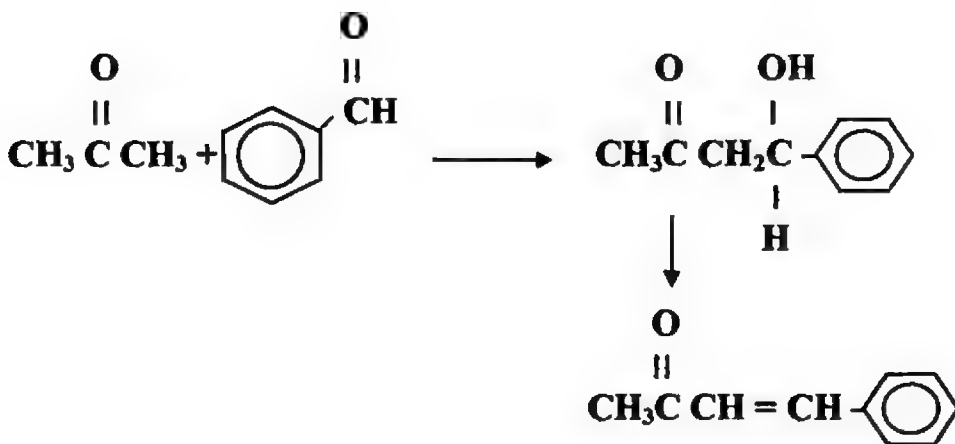
3- يتقبل أيون الأكوكسيد الناتج بروتوناً من المحيط المائي ويتكون الألكول .



ويتضح من هذه الخطوات أن هذا التفاعل لا يختلف في الحقيقة عن تفاعلات الإضافة الباعثة عن النواة الي مجموعة الكربونيل وبنفس الطريقة يتفاعل كيتونات في الوسط القاعدي كما في تكاثف الأسيتون الا ان هذه التفاعلات تكون أبطئ .



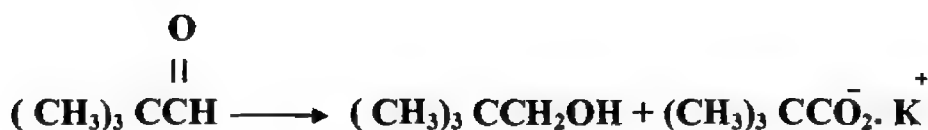
وبما أن التكاثف الذاتي للكيتونات يكون بطيئاً فمن الممكن أن تتم تكاثف الألكول بين الأديهايد لا يحتوي علي هيدروجين α مثل بنزالديهايد $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ وكيتون مثل الأسيتون ونحصل علي تفاعل تكاثف مختلط يلفظ جزيئة ماء في الحال ليعطي كيتوناً ألفا - بيتا غير مشبع .



تفاعل كانيزارو : (Cannizzaro)

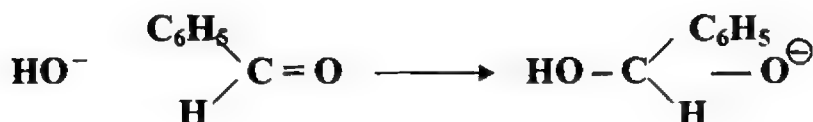
تخضع الألددهيدات التي لا تحتوي علي هيدروجين α لتفاعل كانيزارو تحت تأثير محلول قاعدي مركز ويكون الناتج كحولاً مع الملح حامض كربوكسيلي .



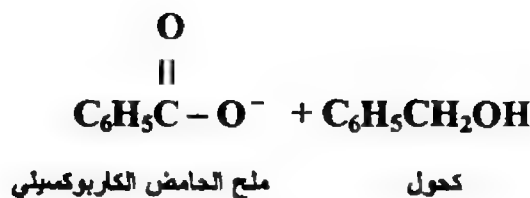
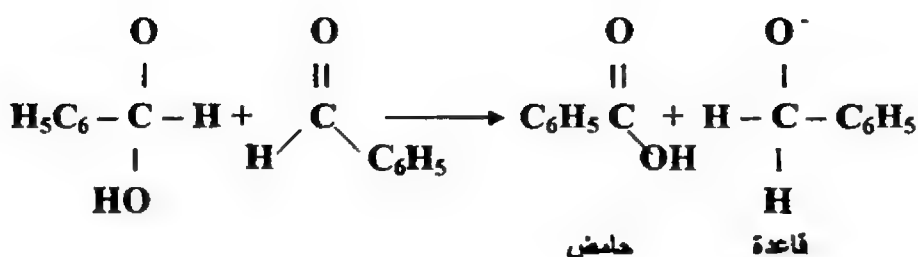


ويظهر من التفاعل ان احدي جزيئات الألديهيد قد تحولت الي كحول والجزيئة الأخرى الي حامض كربوكسيلي . ويمكن اعتبار ميكانيكية تفاعل كانيزارو تفاعل أكسدة - اختزال ، حيث تسلك جزيئة الديهيد واحدة كمادة مؤكسدة وأخرى كمادة مختزلة في نفس الوقت كما مبينة في الخطوات التالية .

1- يثار التفاعل بمهاجمة أيون الهيدروكسيل لمجموعة كربونيل جزيئة الألديهيد

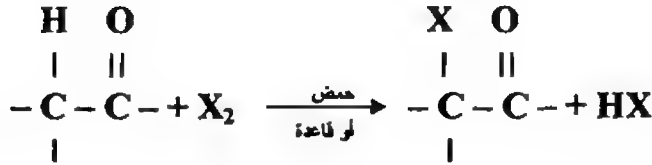


2- ان أيون الهيدريد المزاح من الجزيئة يهاجم مجموعة كربونيل جزيئة الديهيد أخرى .



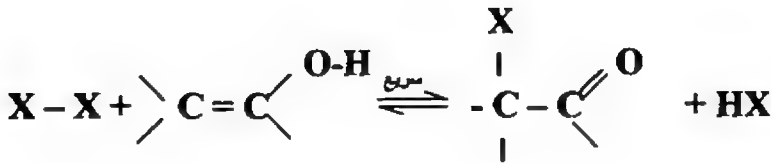
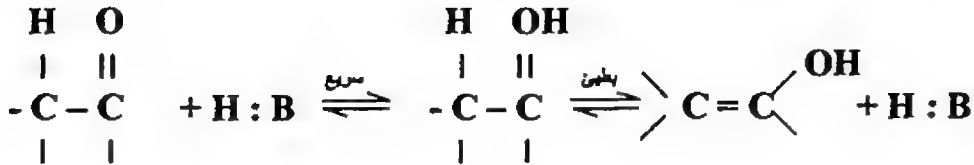
هـلجنة الألدلهادات والكيتونات :

يمكن هـلجنة الكيتونات والألدلهادات بواسطة التحفيز القاعدي أو الحامضي ويحدث التفاعل مع الكلور والبروم أو اليود حيث يحل الهالوجين محل ذرة الهيدروجين α .

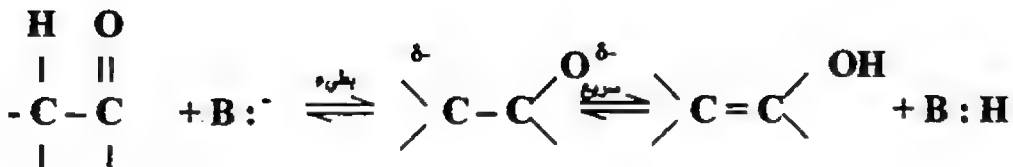


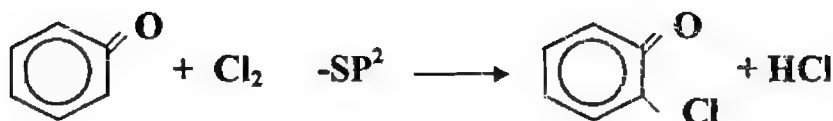
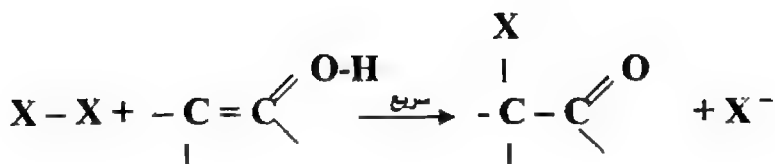
ويمكن تفسير كيفية حدوث تفاعل التعويض هذا بقابلية الألدلهادات والكيتونات علي تكوين الأينولات .

أ- بواسطة التحفيز الحامضي :



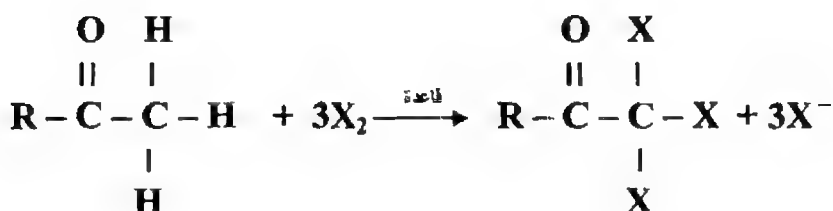
ب- بواسطة التحفيز القاعدي :





تفاعل الهالوفورم :-

وتخضع كيتونات الميثيل $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ للهلجنة المحفزة بالقواعد وتنتج كيتونات ثلاثية الهالوجين (لأن إدخال ذرة هالوجين على كربون الميثيل يجعل ذرات الهيدروجين الباقية أكثر حامضية وأسهل تعويضاً بالهالوجين) .



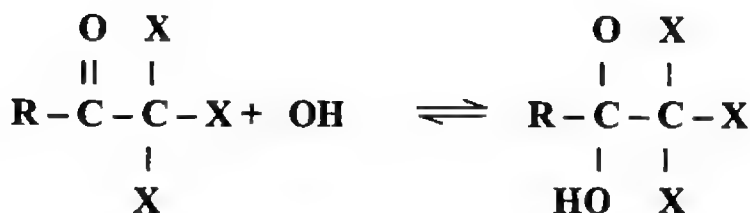
ولا يمكن فصل هذا الناتج وذلك للإستقطاب العالي للرابطة بين ذرة الكربون المحتوي على ذرات الهالوجين وذرة الكربونيل . اذ يصبح مركزاً بالشحنة الموجبة مما يجعل هذا المركب حساساً للقواعد ويتفاعل بمجرد تكونه مع أيون الهيدروكسيد مكوناً ملح كربوكسيلي والميثان الثلاثي الهالوجين (الهالوفورم) .

بمجرد تكونه مع أيون الهيدروكسيد مكوناً ملح حامض كربوكسيلي والميثان الثلاثي الهالوجين (الهالوفورم) .

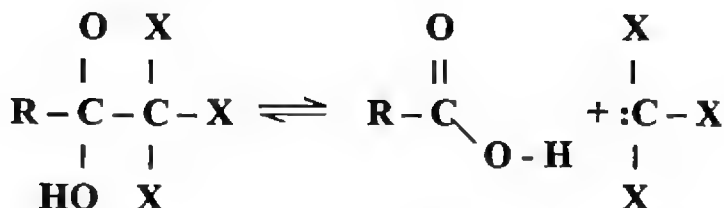


ويسمى هذا التفاعل بصورة مجتمعة تفاعل هالوفورم (haloform reaction) ويتم التحولات حسب الميكانيكية التالية .

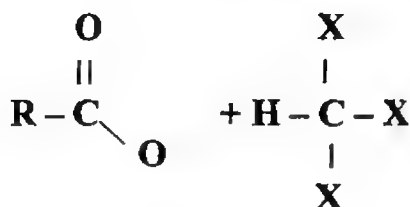
أولاً :-



ثانياً :-



ثالثاً : تعادل القاعدة مع الحامض

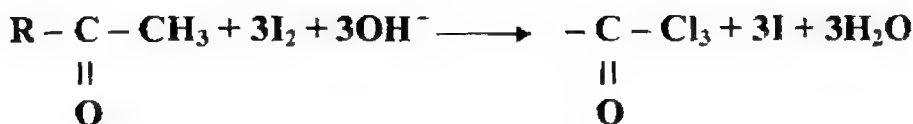


ومن بين مركبات الهالوفورم يستعمل ثالث يوديد الميثان (يودوفورم) - مادة صفراء بلورية - في الكشف الوصفي عن الميثيل كيتون أو الميثيل كاربينول $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ ان سبب تفاعل مركبات الميثيل كاربينول بنفس الطريقة لأن اليود في محلول هيدروكسيدي يكون عاملاً مؤكسداً قوياً يقوم بأكسدة الكحول أولاً الي كيتون .



هايپويوديت

(مادة مؤكسدة)

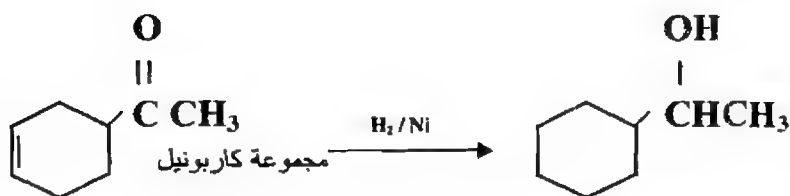


إن محاليل الهايپوهيلايتات مثل NaOCl أو Ca(OCl)_2 اندي يستعمل في قصر الملابس هي محاليل مؤكسدة قوية .

تفاعلات الاختزال :-

أ- الهدرجة المحفزة :-

يمكن اختزال الأليدهيدات والكيئونات بوجود عامل مساعد - فلز بواسطة غاز الهيدروجين . وهذا النوع من التفاعل سهل تطبيقه وغالباً ما تحصل الإضافة بدون أي صعوبات الا أن المشكلة الوحيدة في تطبيق هذه التفاعلات هي استعمال عوامل محفزة باهظة الثمن وإحتمال اختزال جميع المجاميع الفعالة غير المشبعة في المركب أيضاً (مثل $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}\equiv\text{C}$ - و $\text{C}\equiv\text{N}$, NO_2 ... الخ) .

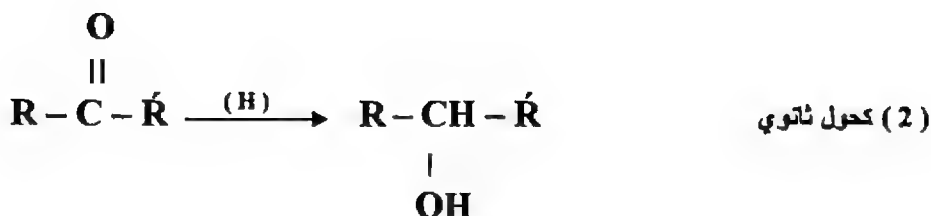


تم اختزال المجموعتين الفعاليتين

ب- الاختزال بواسطة هيدريدات الفلزات :-

تختزل الأليدهيدات والكنونات الي الكحولات الأولية أو الثانوية المقابلة بواسطة هيدريدات الفلزات .

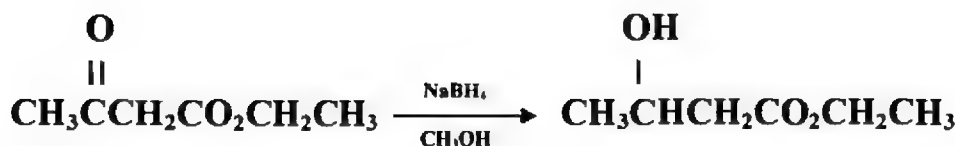




ومن الهيدرات المستعملة بصورة واسعة ، هيدريد الليثيوم الألمونيوم (LiAlH_4) وهو كاشف مختزل قوي وله أيضاً القدرة علي اختزال مجاميع فعالة أخرى (خاصة المجاميع الفعالة غير المشبعة المحتوية علي الأكسجين أو النتروجين

$$\cdot \quad -\text{NO}_2, -\text{C} \equiv \text{N}, \text{R} - \overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} \text{NH}_2$$

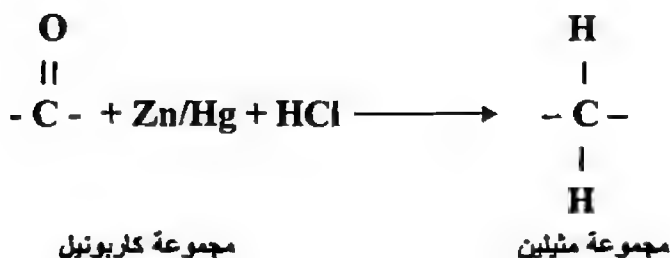
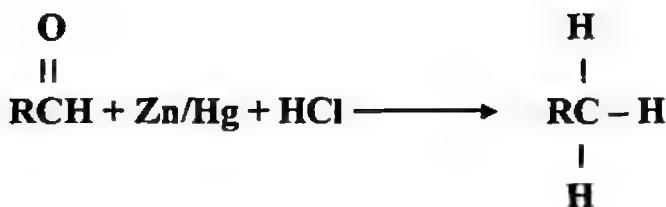
أما يوروهيدريد الصوديوم (NaBH_4) فهو كاشف أكثر انتقالية في اختزال المجاميع الفعالة من (LiAlH_4) وذلك بسبب فعاليته المنخفضة . ومن المجاميع الفعالة غير المشبعة فإن يوروهيدريد الصوديوم يختزل الألديدات والكيونات فقط . ويمكن استعماله في اختزال مجموعة كربونيل الألدهايد أو الكيتون بصورة انتقالية دون التأثير علي المجاميع الأخرى الموجودة في الجزيئة .



لم تتأثر مجموعة الكربوكسيل بالكاشف

ج- اختزال كلمنسن (Clemmenson Reductisn) :-

يعتبر تفاعل اختزال كلمنسن طريقة مفيدة في تحويل مجموعة الكربونيل ($\text{C} = \text{O}$) الي مجموعة ميثيلين (CH_2) بواسطة الزنك المملغم وحامض الهيدروكلوريك المركز .

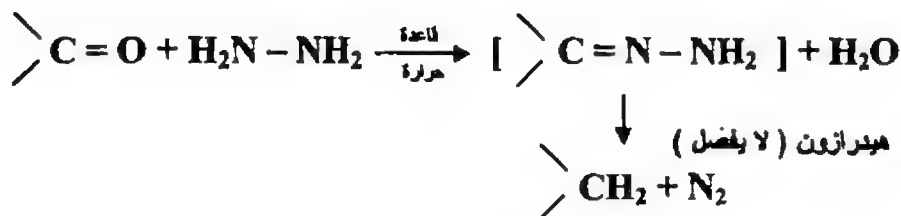


ويتم التفاعل بتسخين الألد依هيدات أو الكيتون مع الزنك المملغم والحامض المركز في درجات الغليان حيث يختزل مركب الكربونيل على سطح الزنك .



د- اختزال وولف - كشنر (Wolf - Kishner raction) :-

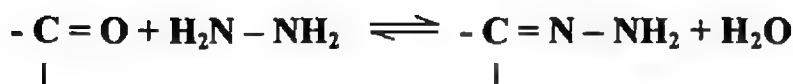
عند تسخين الهيدرازون لمركب الكربونيل في درجات حرارة عالية مع قاعدة فإن الهيدرازون يفقد جزيئة نتروجين ويتحول الى الهيدروكربون . وتجرى هذه التفاعلات غالباً بتسخين الكيتون أو الألد依هيد مع الهيدرازين المائي وهيدروكسيد الصوديوم في مذيب درجة غليانه عالية مثل ثنائي ايثيلين جلايكول (درجة غليانه 245 م) .



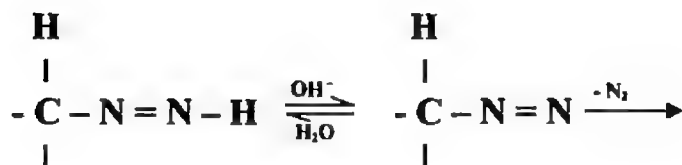
ويتم تفاعل كما موضح في خطوات الميكانيكية التالية :

بعد تفاعل مركب الكربونيل مع الهيدرازين وتكون الهيدرازون .

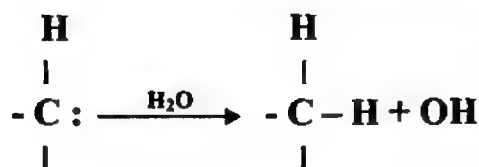
- 1- يكون الهيدرازون بوجود القاعدة في حالة توازن مع شبه (أيزومر) أزو .
(Azo - يحتوي هذا المركب على رابطة - N = N - مزدوجة)



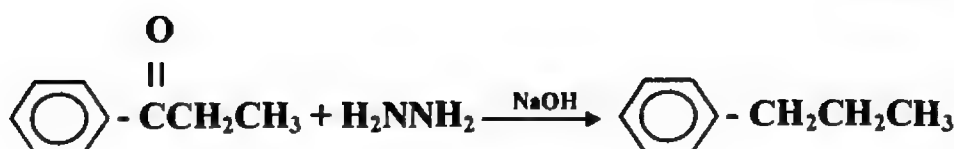
- 2- وبوجود القاعدة يتحول الأيزومر أزو إلى أيون سالب (أنايون) ثم يفقد جزيئة نتروجين ويتكون أيون الكيل سالب الكاربانيون المقابل



- 3- ان الكاربانيون المتكون يكون غير مستقر ويكتسب بروتوناً بسرعة من المذيب .



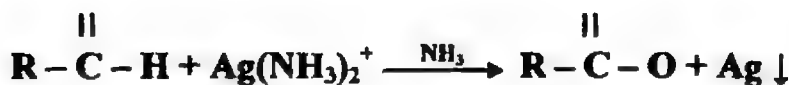
مثال :-



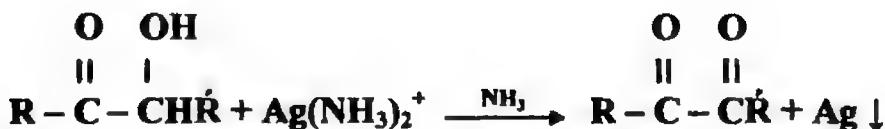
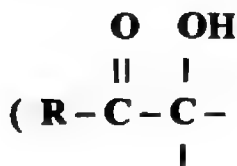
التفاعلات الخاصة بالألدهيدات :-

تفاعلات الأكسدة :

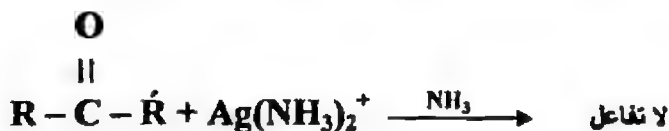
هناك تفاعلات خاصة بالألدهيدات تتعلق بوجود ذرة الهيدروجين المرتبطة بمجموعة الكربونيل . وتعتبر الألدهيدات مواد مختزلة قوية لذلك فإنها تتأكسد بسهولة . فالألدهيدات تختزل محلول فهلنج (**Fehling**) (محلول قاعدي يحتوي علي معقد طرطرات النحاس) الي أكسيد النحاسوز الأحمر . وتختزل كاشف طولوين (**Tollen**) [محلول نترات الفضة النوشادرية] الي فلز الفضة .



ويلاحظ من المعادلة أن الفضة قد اختزلت من حالة Ag^+ في مركب $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ الي فلز الفضة . وترسب الفضة علي جدار أنبوبة الاختبار بشكل مرآة . وكاشف طولوين لا يستجيب للكيتونات لذلك يستعمل هذا التفاعل للتمييز بين الألدهيدات والكيتونات (عدا كيتونات α - هيدروكسيل



ويعطي اختبار موجب لأن الكحول يتأكسد الي كيتون بواسطة كاشف طولوين)



وتتأكسد الألد依يدات بسهولة السي أحماض كربوكسيلية بواحدة من العوامل المؤكسدة التالية :

- 1- ثنائي كرومات الصوديوم .
- 2- برمنجنات البوتاسيوم .
- 3- أكسيد الفضة (Ag_2O) .
- 4- ثالث أكسيد الكروم .

الأسئلة

1- اعط الأسماء النظامية لأشباه الألدیهيدات والکیتونات التي صيغتها الجزيئية $C_8H_{10}O$. ما عدد أشباه الألدیهيدات والکیتونات المتوقعة لمركب يحتوي على حلقة بنزين وصيغته الجزيئية هي C_8H_8O ؟

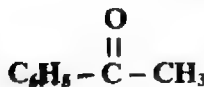
2- لأي من المركبين من الأزواج التالية من المركبات درجة غليان ألي ؟ علل إجابتك .

أ - بروبانال و 1- بروبانول

ب - 2- بنتانول و 2- بروبانول

ج - بنتان و بنتانال

د - أسيتوفينون و فينيل إيثانول ($C_6H_5CH_2CH_2OH$)

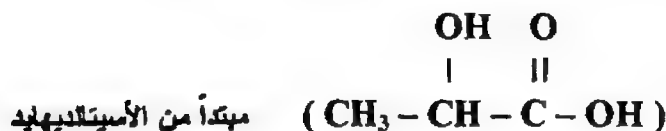


هـ - بنز النيهيد وكحول البنزيلي .

3- اكتب معادلات تحضير المركبات التالية : مستعيناً بطرق تمت مناقشتها

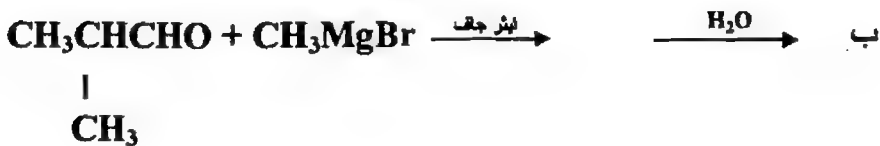


4- أ - وضح بمعادلات كيف يمكنك تحضير حامض اللاكتيك



ب - أي من الأشباه الفراغية لحامض اللاكتيك تتوقع أن تحصل من هذا التفاعل ؟

5- أكمل التفاعلات التالية :



6- أكتب لاصيغ التركيبية لنتاج تفاعل البروبانول مع كل من الكواشف التالية :-

أ- NaBH_4 في محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي .

ب- هیدروکسید آمین .

جـ- محلول برمنجنات البوتاسيوم البارد المخفف .

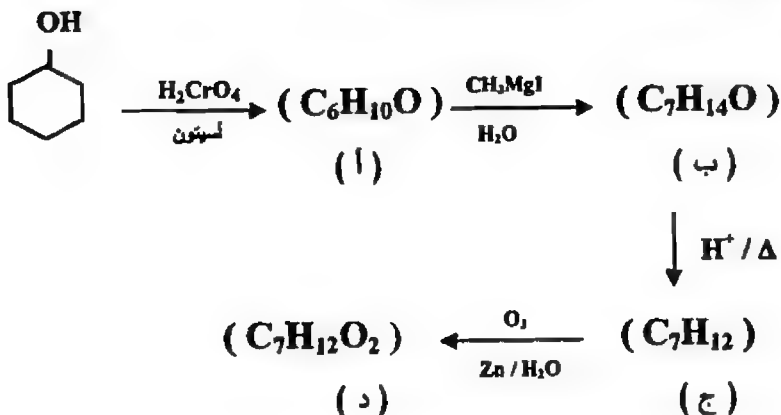
د- Br_2 من حامض الخليك .

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \longrightarrow$$

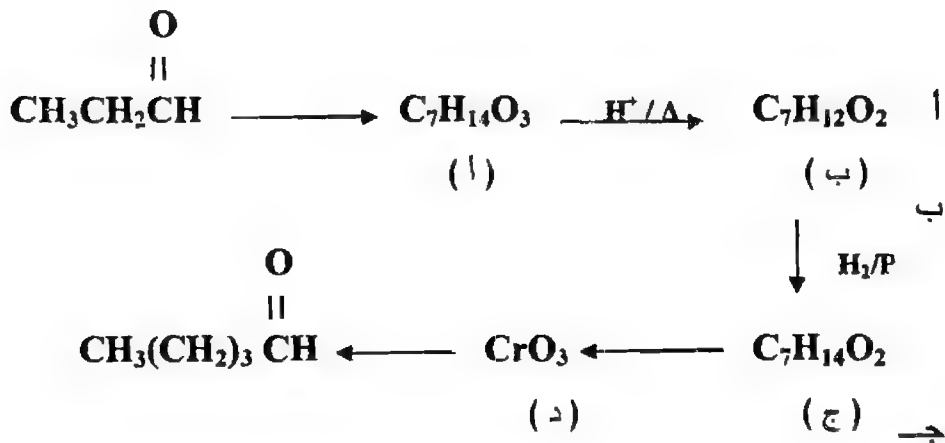
و- فنیل هیدرازین

ز- $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ أولاً من ثم مع الماء .

7- أعط الصيغ التركيبية لكل من المركبات أ - د .



8- في سلسلة التفاعلات أدناه توضيح لكيفية زيادة سلسلة الكربون في جزيئة الألددهايد . أكتب الصيغ التركيبية للمركبات الوسيطة .



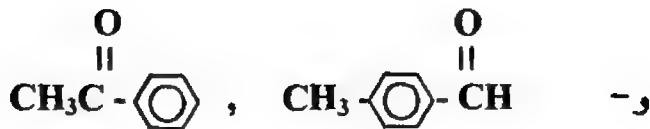
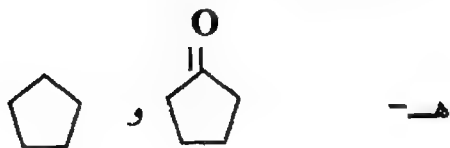
9- أذكر تفاعل كيميائي بسيط يمكنك بواسطته التمييز بين :

أ- بنزالديهيد وكحول البنزيلي .

ب- هكسانال وهكسان

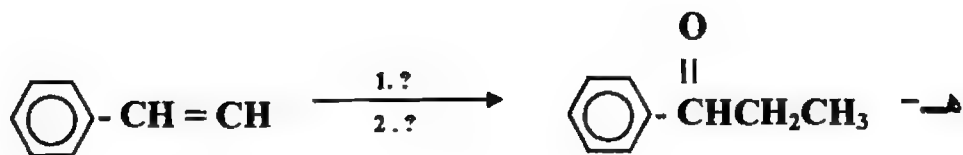
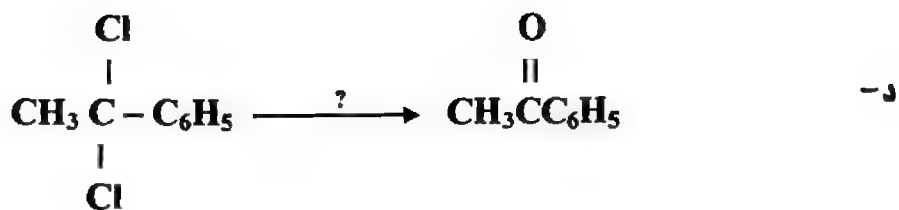
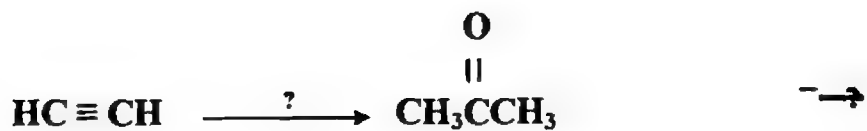
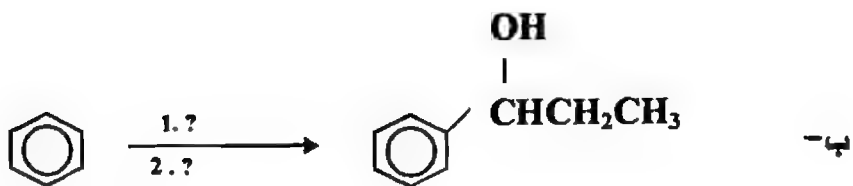
ج- 2- هكسانول و 2- هكسانون

د- ثنائي أثيل إيثر وبنثال



10- ضع الكواشف المناسبة في كل من التفاعلات التالية :





الباب التاسع

الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها

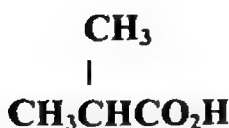
الباب التاسع

" الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها "

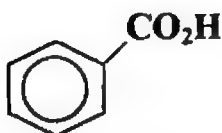
" Carboxylic acids and its derivatives "

يتميز الأحماض الكربوكسيلية بوجود مجموعة الكربوكسيلية في جزيئاتها
 $\text{O} \parallel \text{C} - \text{OH}$ وتسمى أيضاً بالأحماض الدهنية لوجود بعضها في الدهون الطبيعية مثل
 حامض البالمتيك والنتياريك والصيغة العامة لهذه العائلة هي $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ أو بشكل
 أوضح $\text{C}_n\text{H}_{2n-1} \text{CO}_2\text{H}$ أو RCO_2H (حيث R يمثل مجموعة ألكيل) أو
 ArCO_2H (حيث Ar يمثل مجموعة أريل) .

أمثلة :



حامض 2-مethyl بروبونيك

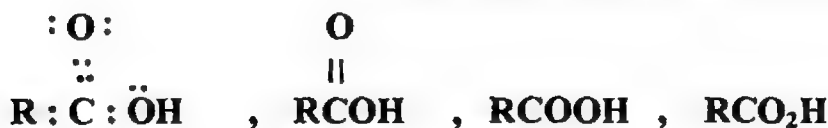


حامض البنزويك



حامض الخليك

وتوضح مجموعة الكربوكسيل بإحدى الصيغ التالية :-

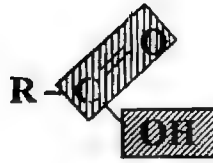


صيغة لويس

صيغة كيكولة

صيغة مختلة

وعند النظر لهذه نجد ان مجموعة الكربوكسيل من الناحية الشكلية تتكون من
 مجموعة كربونيل ومجموعة هيدروكسيل ويتوقع من ذلك أن تكون لهذه المركبات
 خواص مركبات الكربونيل بالإضافة الي خواص الكحولات . ولكن كما سنلاحظ فيما
 بعد أن هذا لا يمثل بشكل دقيق خواص مجموعة الكربوكسيل .

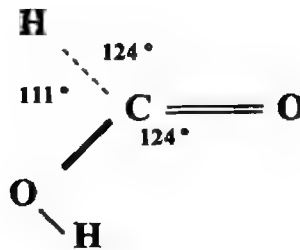


مجموعة الكربوكسي

مجموعة الهيدروكسي

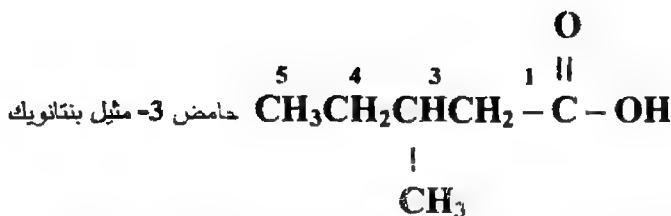
تركيب الأحماض الكربوكسيلية :-

تستعمل ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل ثلاث مدارات مهجنة sp^2 للترابط مع أكسجين مجموعة الهيدروكسيل ، وأكسجين الكربوكسي (الكربونيل) والتي ذرة هيدروجين أو الي مجموعة عضوية (الكيل أو أريل) . أن هذه المدارات الثلاث تقع جميعها في مستوي واحد . أما أوربيتال P الباقي غير المهجن علي ذرة الكربون فإنه يكون رابطة π مع المدار P لأكسجين الكربوكسي . ان زوايا الروابط لحامض الفورميك مقارنة لزوايا الروابط التي تعملها مدارات sp^2 الثلاث



التسمية :-

يتم تسمية الأحماض الكربوكسيلية حسب نظام (IUPAC) بإضافة المقطع اللاحق (ويك) (Oic) الي أسم الألكان المقابل لأطول سلسلة مستمرة للحامض الكربوكسيلي تحتوي علي مجموعة الكربوكسيل (ان كتابة اسم المركب بالانجليزية يتطلب حذف الحرف e من اسم الألكان alkane وإضافة المقطع اللاحق (oic) . ترقم السلسلة بحيث يعطي ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل الرقم 1 دائماً وتطبق قواعد التسمية الأخرى كما هي . ويسبق اسم المركب كلمة حامض كما هو متبع في تسمية الأحماض اللاعضوية حامض الهيدروكلوريك مثلاً :

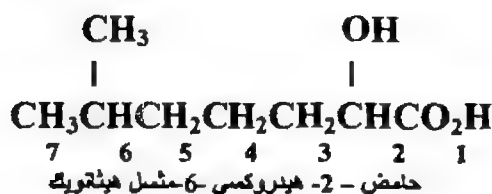
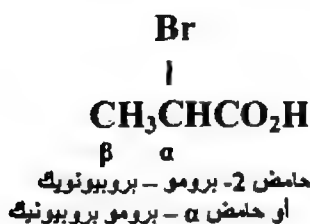


والجدول التالي يحتوي علي الأسماء الشائعة والأسماء النظامية (IUPAC) لبعض الأحماض الكربوكسيلية .

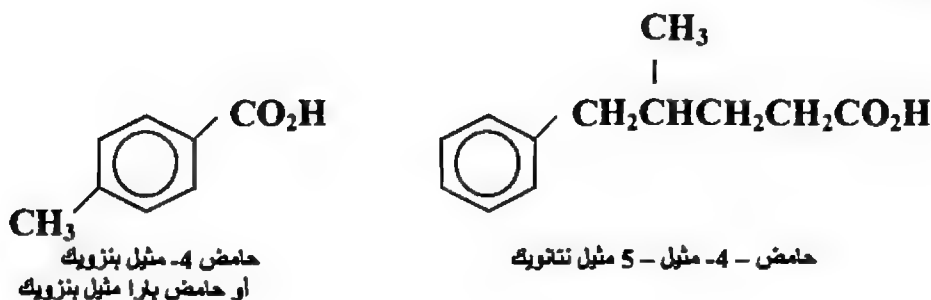
أسماء وتركيب بعض الأحماض الكربوكسيلية

التركيب	الأسم الشائع للحامض	اسم الحامض
HCO ₂ H	حامض الفورميك	حامض ميثانويك
CH ₃ CO ₂ H	حامض الأسيتيك	حامض إيثانويك
CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	حامض البروبيك	حامض بروبانونيك
CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ H	حامض البيوتريك	حامض بيوتانونيك
CH ₃ (CH ₂) ₃ CO ₂ H	حامض فالاريك	حامض بنتانونيك
CH ₃ (CH ₂) ₄ CO ₂ H	حامض كابرليك	حامض هكسانويك
CH ₃ (CH ₂) ₅ CO ₂ H	حامض إيثانتك	حامض هيبنتانويك
CH ₃ (CH ₂) ₆ CO ₂ H	حامض كابرليك	حامض أوكسانويك
CH ₃ (CH ₂) ₇ CO ₂ H	حامض بلاركونك	حامض نونانويك
CH ₃ (CH ₂) ₈ CO ₂ H	حامض كابرليك	حامض ديكانونيك
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CO ₂ H	حامض لوريك	حامض دوديكانونيك
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CO ₂ H	حامض ميريسك	حامض تتراديكانونيك

وفيما يلي بعض الأمثلة الإضافية في التسمية وقد اخترنا بعض الأحماض الكربوكسيلية التي تحتوي علي مجاميع أخرى فعالة إضافة لمجموعة الكربوكسيل

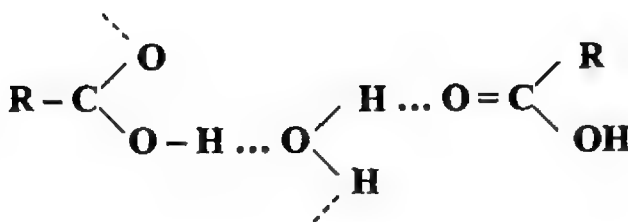
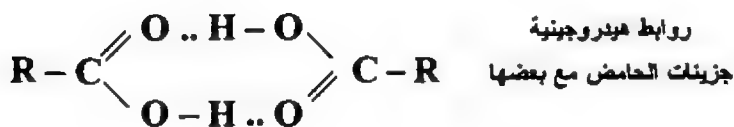


وتسمى حلقة البنزين في مركب الأحماض الكربوكسيلية حسب أهميتها فإن كانت مجموعة معوضة في سلسلة كربون اليقاتية طويلة يعطي لها اسم جذر الفينيل أما اذا كانت مجموعة الكربوكسيل مرتبطة مباشرة بها فعندئذ يسمى الحامض مشتقاً لحامض البنزويك .



الخواص الفيزيائية :

تعتبر الأحماض الكربوكسيلية مواد قطبية لجزيئاتها القابلية علي تكوين روابط هيدروجينية مع بعضها وكذلك مع جزيئات الماء .



روابط هيدروجينية بين جزيئات الحامض وجزيئات الماء

لذلك فإن درجات غليان الأحماض الكربوكسيلية تكون أعلي من المتوقع بسبب الروابط الهيدروجينية البينية هذه . والأحماض الكربوكسيلية ذات الوزن الجزيئي المنخفض سهلة الذوبان في الماء لكن قابلية الذوبان تقل مع زيادة الوزن الجزيئي للحامض (بعد

الكربون الرابع) والجدول التالي يتضمن قائمة بدرجات الإنصهار والغليان وكذلك الذوبانية في الماء لبعض الأحماض الكربوكسيلية غير المتفرعة .

الخواص الفيزيائية لبعض الأحماض الكربوكسيلية

الذوبانية في الماء جم / 100 مل	درجة الغليان	درجة الانصهار	الحامض
α	101	8.4	فورميك
α	118	16.6	أسيتيك (الخليك)
α	141	21-	بروبونيك
α	164	5-	بيوتريك
4.97	186	34-	فالريك
0.97	205	3-	هكساتويك
24 %	223	8-	هيبثاتويك
0.68	239	17	اوكتاتويك
0.02	255	15	نوناتويك
0.015	270	32	ديكاتويك
0.009	280	29	أونديكاتويك
0.05	299	44	بوديكاتويك

صفة الحامضية :-

للمركبات التي تحتوي علي مجموعة الكربوكسيل $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{OH} \end{matrix}$ صفة حامضية ضعيفة . فعند إذابة حامض الكربوكسيلي في الماء (حامض الخليك مثلاً) يحدث الإتزان التالي :



ويتراوح ثابت الحموضة (الحامضية) K_a لمعظم الأحماض الكربوكسيلية بين 10^{-4} - 10^{-5} . ان مقدار ثوابت التفكك هذه تجعل المركبات الكربوكسيلية من المركبات الحامضية الضعيفة . فمحلول 0.1 مولاري لحامض الخليك يتأين بحدود 1.3 % فقط بينما تتأين الحوامض مثل HCl , H_2SO_4 في محاليلها المنخفضة بصورة تامة .

وعلى الرغم من ذلك فإن الأحماض الكربوكسيلية صفة مميزة وهي أقوى حامضية بكثير من الماء ($K_a = 10^{-14}$) والكحولات (ثابت التفكك لكحول الأيثيل 10^{-16}) . وهنا نتساءل لماذا يكون حامض الخليك أكثر حامضية من كحول الأيثيل ؟ لنفحص الآن تركيب كل من المركبين ولنقارن الثبات النسبي للشحنة السالبة في الأيونات الناتجة عن تأينهما .

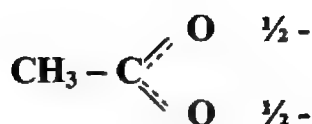


ان الشحنة السالبة في أيون الأيتوكسيد موقعية على ذرة أوكسجين واحدة مما يجعل الأيتوكسيد قاعدة قوية لأن هذه الشحنة المركزة تجذب البروتون نحوها بقوة مما تقلل تأين الكحول .

أما الأيون الأسيتات (الخلات) فإن الشحنة على مجموعة الكربوكسيل تكون موزعة على نرتين أكسجين لذلك لا يمكن تمثيل أيون الأسيتات بتركيب بنائي واحد (كما موضح في المعادلة السابقة) ويمكن كتابة تركيب بنائي مكافئ آخر فقط في موقع الشحنة .



ان أيون الكربوكسيل (الأسيتات) هو هجين لهذين المركبين ويمكن كتابة الشكل الهجيني بالصيغة التالية .



ومن هذه الصيغة نستنتج أن الشحنة السالبة موزعة علي ذرتين أكسجين مما يقلل من جذب البروتون له . وكلما توزعت الشحنة في أيونات الكربوكسيلات كلما زادت حامضية المركب الكربوكسيلي . ولكي نقارن حامضية المركبات التالية :

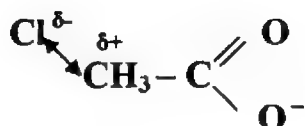


سوف نأخذ حامض الخليك (2) كأساس للمقارنة هذه . يختلف حامض البروبيونيك (1) عن (2) بمجموعة ميثيل . ان لمجموعة الميثيل هذه المقدرة علي حبس الإلكترونات باتجاه ذرة الكربون α - لمجموعة الكربوكسيل مما يزيد من تركيز الشحنة السالبة علي الكربوكسيلات ويجعلها أكثر قاعدية وبذلك يكون حامضية حامض البروبيونيك حامضاً أضعف من حامض الخليك . كما في الجدول التالي :-

اسماء وتراكيب بعض الأحماض الكربوكسيلية

الحامض	Ka	pka
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	1.8×10^{-5}	4.74
$\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	2.6×10^{-3}	2.59
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	1.4×10^{-3}	2.86
$\text{BrC}_2\text{CO}_2\text{H}$	1.3×10^{-3}	2.90
$\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{H}$	6.7×10^{-4}	3.180
$\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$	0.59	0.23
$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$	0.23	0.64
$\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	1.5×10^{-4}	3.83
$\text{NCCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	3.4×10^{-3}	2.46
$\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	4.9×10^{-5}	4.31

وعلى العكس فإن احلال ذرات ذات سالبية كهربائية عالية مثل الكلور كما في (3) و (4) تميل الى سحب الكثافة الإلكترونية من ذرة الكربون - α نحوها وبذلك تقلل من الكثافة الإلكترونية حول ذرات الأكسجين وتزيد حموضة الحامض . ان pka لحامض كلورواستيك (3) اعلى من حامض الخليك (2) بـ 1.9 وحدة .

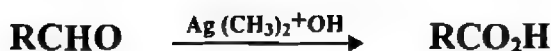


ان تأثير الحث لمجموعة الكلور أو أي مجموعة معوضة يقل كلما ابتعدت المجموعة عن مركز الشحنة السالبة - أيون الكربوكسي . ونتوقع مثل هذا الفرق في التأثير لأن التجاذب الإلكتروني سائتيكي بين الشحنات المختلفة تتناسب عكسياً بالمسافة بينهما .

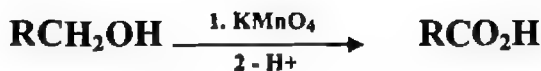
تحضير الأحماض الكربوكسيلية :-

أ- أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات :-

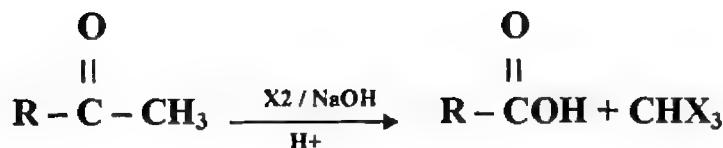
- من الألدهيدات :

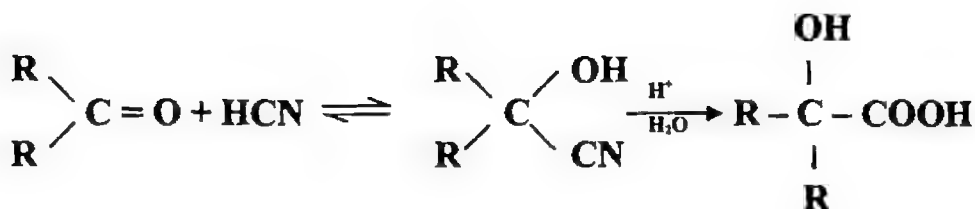


- من الكحولات :



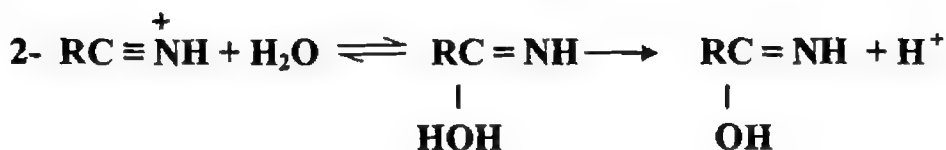
ب- أكسدة كيتونات الميثيل :-



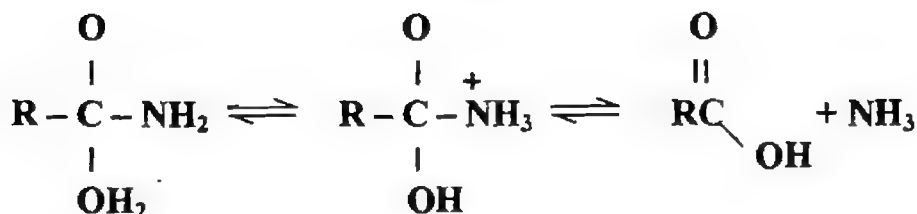
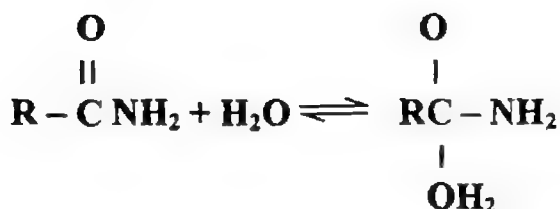
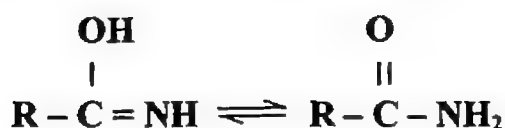


حامض α - هيدروكسي سيئوهيدرين

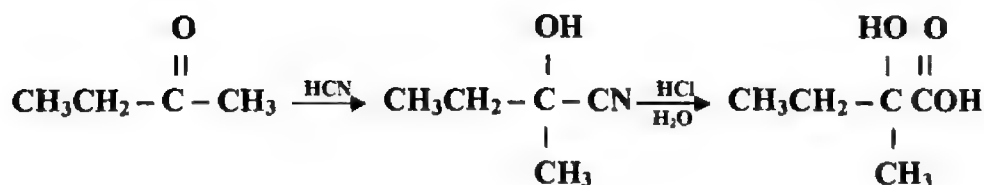
وننتبع الخطوات التالية في ميكانيكية التحلل المائي المحفز بالحامض للنتريالات :



3- ان المركب الناتج في الخطوة 2 هو في الحقيقة التونرمر غير المستقر للأميد

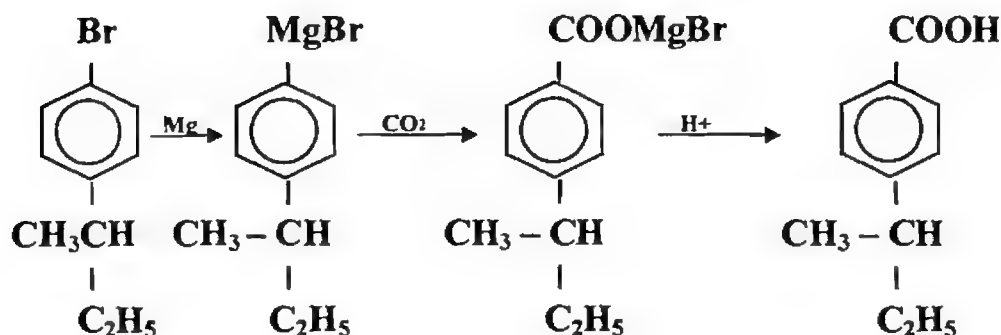


مثال علي تحضير حوامض - α هيدروكسي



د- كربة كواشف جرينيارد :-

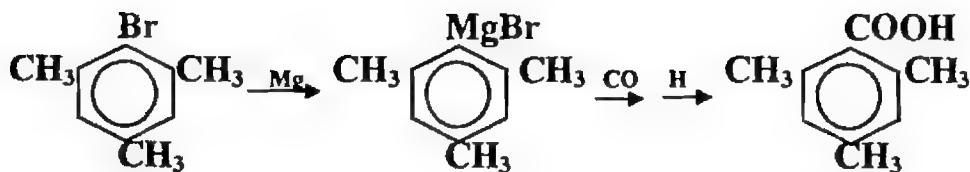
يمكن تحضير الأحماض الكربوكسيلية أيضاً من هاليدات الألكيل وذلك بتحويل الهاليد أولاً الي كاشف جرينيارد ومن ثم جعل الكاشف يتفاعل مع ثاني أكسيد الكربون



ويطلق علي تفاعل كاشف جرينيارد مع ثاني أكسيد الكربون بالكربنة (Carbanation) .

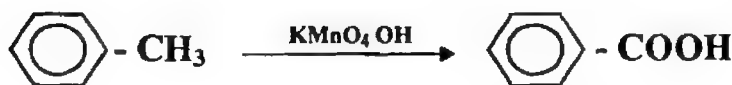
وميكانيكية التفاعل لا تختلف في الواقع كثيراً عن تفاعل إضافة كاشف جرينيارد الي مجموعة كربونيل . ففي الخطوة الأولى من التفاعل يضاف الكاشف الي ثاني أكسيد الكربون مكوناً ملح المغنسيوم للحامض الكربوكسيلي الذي يحرر الحامض منه بإضافة حامض معدني له .





هـ- تفاعلات الأكسدة الخاصة بالمركبات الأروماتية :

ان الألكانات أو حلقة البنزين لا تكون فعالة اتجاه العوامل المؤكسدة . الا ان البنزين يجعل مجاميع الألكيل المرتبطة حساسة اتجاه تفاعلات الأكسدة بصورة عامة . (الأكسدة بالبرمنجنات ، ثاني كرومات ... الخ) . فالتفرع الجانبي (الألكيل) لحلقة البنزين يتأكسد كربوكسيل :-



تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية :-

يمكن ان تصنف تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية الي أربعة أنواع :

- 1- تفاعلات تتعلق بحامضية الرابطة (O - H) .
- 2- تفاعلات تحدث علي سلسلة الهيدروكربون .
- 3- تفاعلات تتعلق بكاربونيل مجموعة الكربوكسيل .
- 4- فقدان ثاني أكسيد الكربون .

أ - تفاعلات الرابطة (O - H) الحامضية :

1- تكوين أملاح لاعضوية :

تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الفلزات محررة الهيدروجين وملح الفلز للحامض الكربوكسيلي .



وتتكون هذه الأملاح أيضاً من تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع القواعد أو مع الكربونات أو البيكربونات

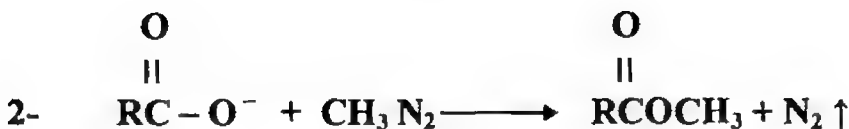
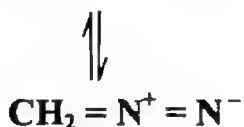


2- الأسترة :-

من التفاعلات المعروفة والمتعلقة برابطة (O - H) أيضاً أسترة الأحماض الكربوكسيلية بواسطة الدايزوميثان (diazomethane) حيث يتكون استر المثلل للحامض مع تحرر غاز النيتروجين



ويتم التفاعل بواسطة الخطوتين التاليتين :

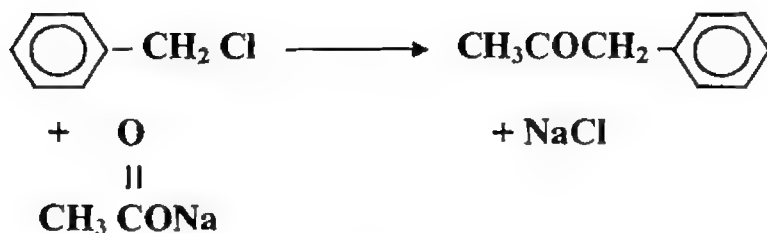


مثال :-

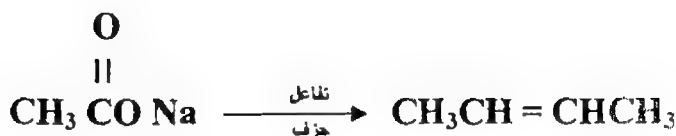
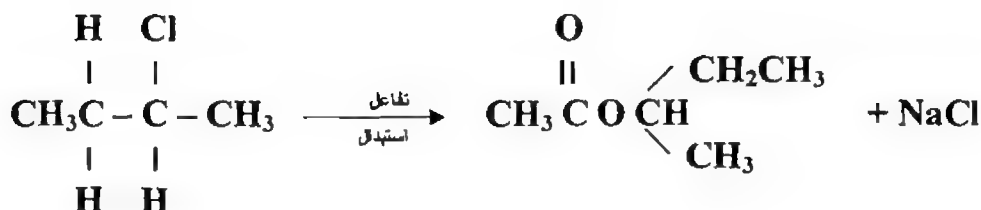


ويمكن تحضير الأسترات أيضاً من تفاعل أملاح الصوديوم أو الفضة للأحماض الكربوكسيلية مع هاليدات الألكيل عن طريق تفاعلات التعويض (الإستبدال) الباحثة عن النواة SN_2 . في مثل هذه التفاعلات يجب أن نختار الهاليد المناسب بحيث لا

يكون التفاعل مصحوباً بتفاعل حذف HX منه بسبب وجود أيونات الكربوكسيلات القاعدية في محيط التفاعل . ونتوقع في حالة هاليدات الألكيل الثلاثية خاصة ان تكون تفاعلات الحذف منافساً شديداً لتفاعلات التعويض الباحثة عن النواة .

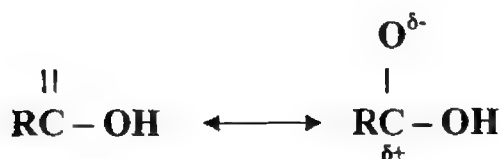


وفيما يلي مثال توضيحي لتفاعل حذف HX المنافس .



ب- تفاعلات تحدث على كربونيل مجموعة الكربوكسيل :-

تشبه مجموعة الكربونيل في الأحماض الكربوكسيلية في قطبيتها لمجموعة كربونيل الألد依يدات والكتونات . حيث تنزاح الكثافة الإلكترونية نحو الأكسجين .



لذلك فمن الطبيعي ان نتوقع ان تحدث تفاعلات الإضافة الباعثة عن النواة المحفزة بالقاعدة أو بالحامض التي تمت دراساتها في فصل الألدهيدات والكتينونات علي كربونيل مجموعة الكربوكسيل .

1- تفاعلات الإضافة المحفزة بالقواعد :-

نادرة التطبيق وذلك لأن القواعد المستعملة سوف تعادل الحامض وتحولها الي أيون الكربوكسيلات .

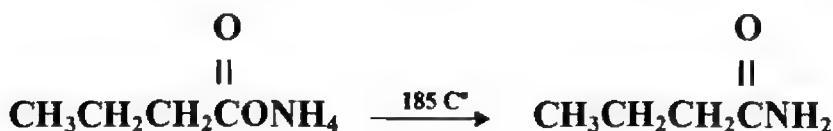


ومن التفاعلات النادرة المعروفة في هذا الصدد هو تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الأمونيا أو الأميدات . فعند امرار غاز الأمونيا خلال حامض البيوتريك مثلاً في 180 م يتكون البيوتيراميد (Butyramide) .

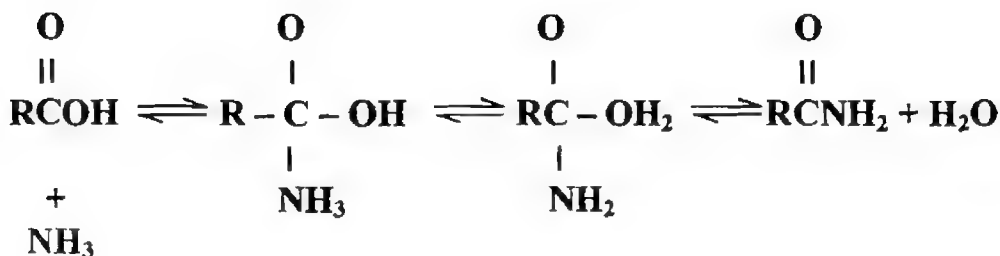
ويحدث هذا التفاعل بمرحلتين : يتعادل الحامض مع الأمونيا في مرحلة التفاعل الأولي ويتكون ملح الأمونيوم للحامض الكربوكسيلي .



ويتم هذا التفاعل حتي في درجات الحرارة المنخفضة وإن ملح الأمونيوم الناتج يكون ثابتاً في درجات الحرارة الاعتيادية . ولكن تسخين هذا الملح في درجات حرارة عالية يؤدي الي فقد جزيئة ماء وتكوين الأميد (المرحلة الثانية من التفاعل) .



ان سبب حدوث التفاعل هذا يرجع الي تفكك ملح الأمونيوم الي الحامض الكربوكسيلي والأمونيا لكونه ملحاً لحامض وقاعدة ضعيفين ، ثم مهاجمة الأمونيا لذرة كربون مجموعة كربونيل الحامض كاشف باحث عن النواة يصبحها لفظ جزيئة ماء :-



2- تفاعلات الإضافة المحفزة بالحامض :-

ان معظم تفاعلات الإضافة الباعثة عن النواة تتم بوجود عامل مساعد حامضي فالأحماض الكربوكسيلية تتفاعل مع الكحولات بوجود كميات محفزة من حامض معدني يتكون الأستر ويسمي هذا التفاعل بالأسطرة (Esterification) .



والملاحظ ان التفاعل يصل الي حالة الإتزان ، ومثلما هي الحالة مع أي من عمليات الإتزان من الممكن ان يدفع التفاعل الي احد الإتجاهين وذلك عن طريق السيطرة علي النواتج أو المواد المتفاعلة . فعند زيادة تركيز أي من المواد المتفاعلة سيزاح الإتزان نحو اليمين (أي نحو تكوين النواتج) .

وفي حالة الإتزان سوف يحتوي مزيج التفاعل علي نسبة أعلي من أستر المثل والماء . ويمكن أيضاً إزاحة الإتزان نحو اليمين وذلك بإزالة أحد الناتجين حال تكونه .

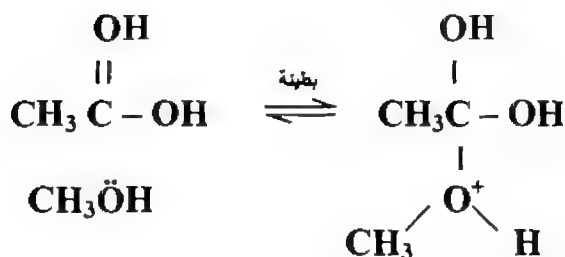
فإن إزالة الماء باستمرار من إناء التفاعل سوف تؤدي الى دفع التفاعل بإتجاه تكوين كمية أعلي من الأستر . لقد توصل الباحثون عبر تجارب عملية الى ميكانيكية الأسترة المحفزة بالحامض وتتضمن الخطوات التالية .

ميكانيكية الأسترة الحفزية :

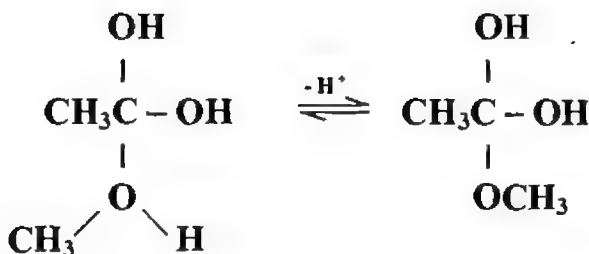
أولاً :- الخطوة الأولى سريعة وتتضمن إضافة البروتون الي كربونيل الحامض الكربوكسيلي :-



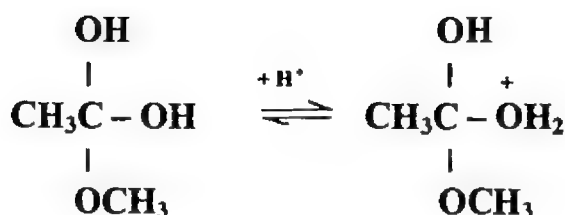
ثانياً : بطيئة .



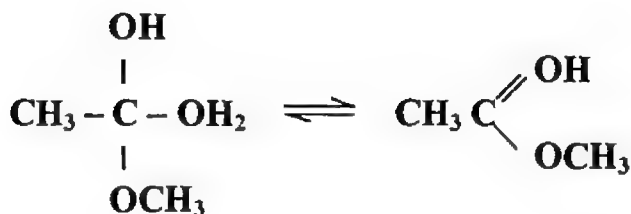
ثالثاً : خطوة سريعة (فقد بروتون)



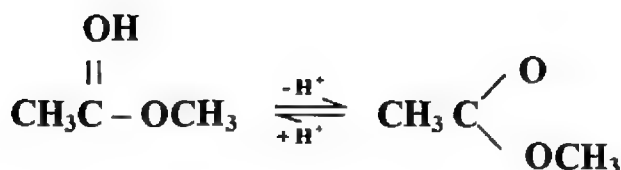
رابعاً : خطوة سريعة أخرى (إضافة بروتون)



خامساً :-



سادساً : خطوة سريعة (فقد بروتون)

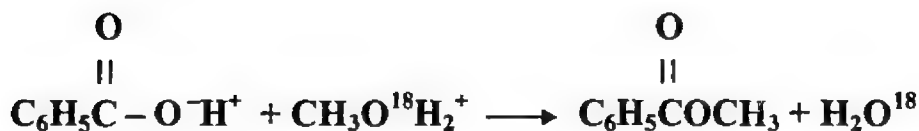


ان كيفية التوصل الي هذه الميكانيكيات تعتمد علي تجارب تتضمن استعمال نظير الأكسجين (أكسجين O^{18}) . لتأخذ المثال التالي :

تم استعمال كحول الميثيل المحتوي علي O^{18} وحامض البنزويك للحصول علي بنزوات الميثيل . ووجد ان الأستر الناتج يحتوي علي O^{18} فقط وليس الماء .

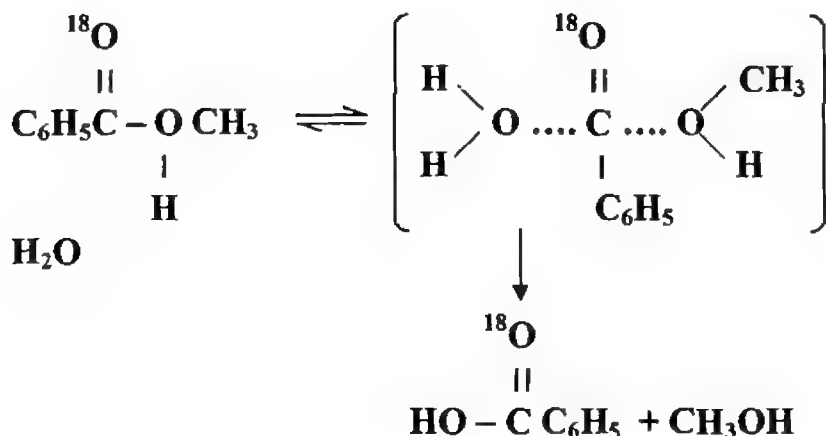


وتستبعد هذه النتائج احتمال حدوث التفاعل حسب الميكانيكية التالية .

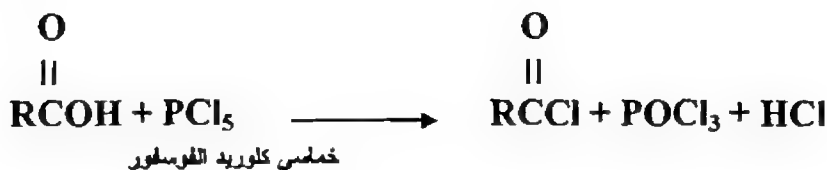
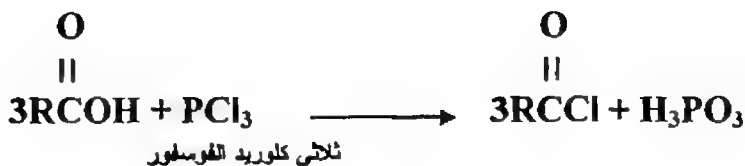
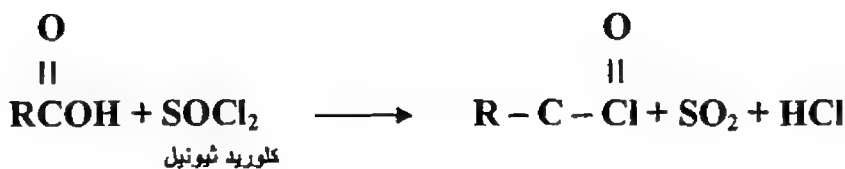


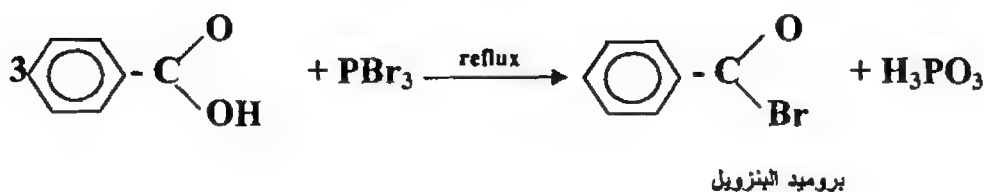
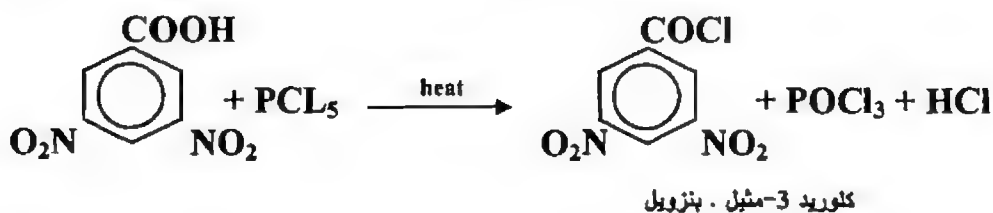
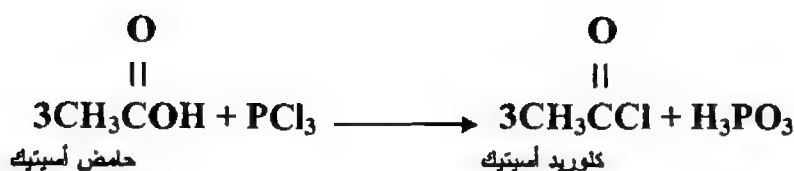
ماء يحتوي علي نظير الأكسجين O^{18}

والتجربة الثانية - التحلل المائي لأستر - تدعم تكوين ناتج وسطي متماثل في حالة إيزان (الخطوة الثالثة في تفاعل الأسترة) وتستبعد تكوين الناتج عن طريق الإستبدال الباحث عن النواة المباشرة .



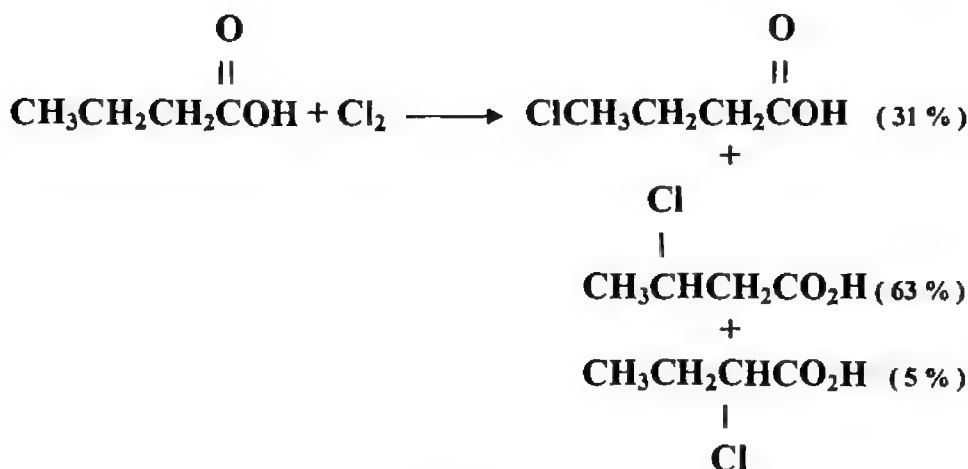
ومن تفاعلات الإضافة الباحثة عن النواة تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع كلوريد الثايونيل (SOCl_2 : thionyl chloride) أو خماسي أو ثلاثي كلوريد الفسفور أو بروميداتها . وتنتج عن هذه التفاعلات هاليدات الأسيل (Acyl halides) .



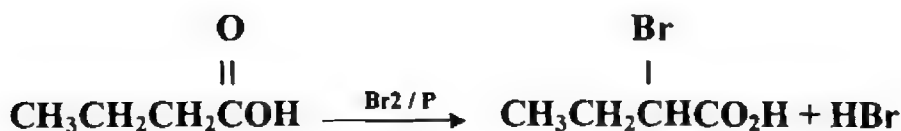


ج- تفاعلات تحدث على سلسلة الهيدروكربون :-

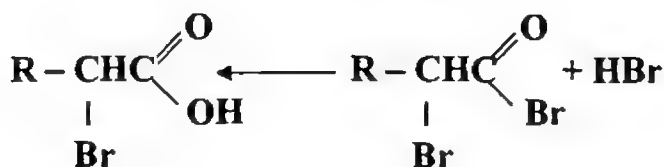
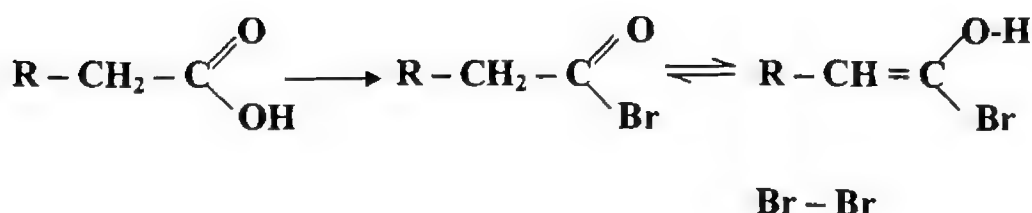
يدخل جزء الألكيل أو الأريل (الجزء الهيدروكربوني للحامض) للحامض الكربوكسيلي التفاعلات الخاصة بالأكانات والمركبات الأروماتية . فمثلاً أن حامض البيوتريك يتفاعل مع الكلور بوجود الضوء أو الحرارة ليعطي مزيجاً من مشتقات الكلور لحامض البيوتريك .



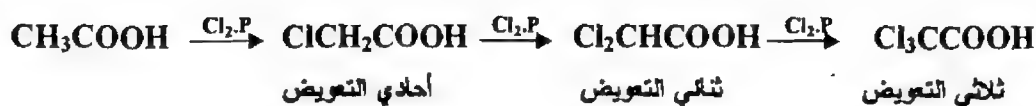
وتزاح ذرة الهيدروجين α عند تفاعل الحامض الكربوكسيلي مع الهالوجينات بوجود ثلاثي هاليد الفوسفور بنفس الطريقة التي تتفاعل بها مركبات الألدهيدات أو الكيتونات المحتوية على هيدروجين α مع الهالوجينات .



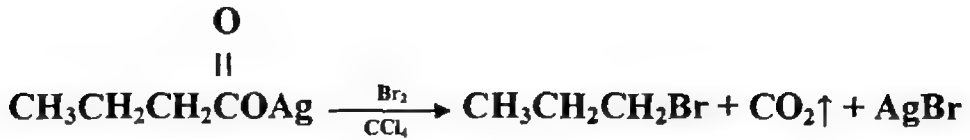
يتفاعل البروم في هذا التفاعل مع شكل الأينول (enol - form) لبروميد الأسيل (يسهل ثلاثي بروميد الفوسفور عملية التفاعل وذلك بتحويل الحامض الي بروميد الأسيل الذي يتحول الي شكل الأينول أسرع من الحامض نفسه) .



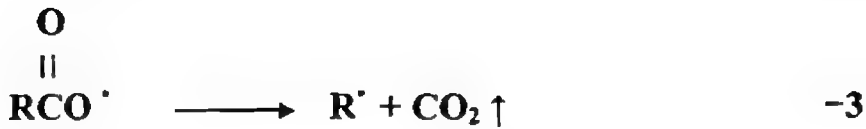
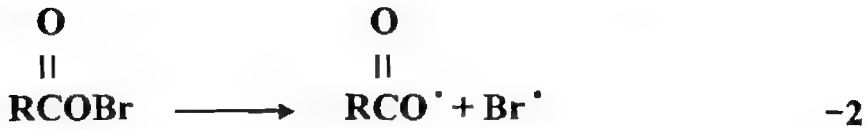
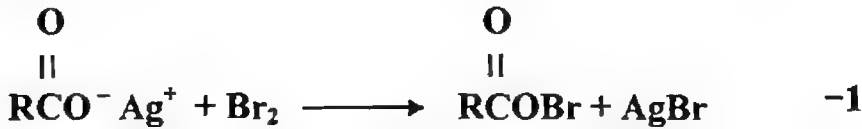
بروميد الأسيل المتكون يتفاعل بنفس الطريقة السابقة . وتعاد الخطوات أعلاه . ويستعمل الفوسفور مع الهالوجين أيضاً في هذه التفاعلات ويسمى هذا التفاعل باسم مكتشفها هل - فولهارد - زيلنسكي (Hell - Valhard - Zelinsky) ويمكن تكرار تفاعل الهلجنة حسب ذرات الهيدروجين α .



ينبعث غاز ثاني أكسيد الكربون عند معاملة ملح الفضة لحامض الكربوكسيل مع البروم أو اليود ويحصل هاليد الكيل بذرة كربون أقل مما للحامض الكربوكسيل الأصلي .



ويظهر ان التفاعل يتبع مسار ميكانيكية الجذر - الحر وحسب الخطوات التالية :-

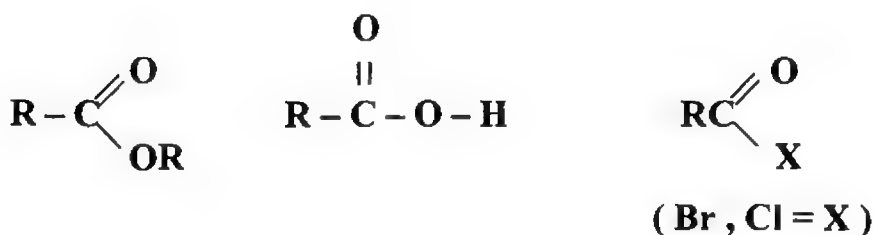


مشتقات الأحماض الكربوكسيلية :-

مشتقات الأحماض الكربوكسيلية هي :

- 1- الأسترات .
- 2- الأميدات .
- 3- هاليدات الأحماض.
- 4- الأنهيدرات .
- 5- الأملاح .

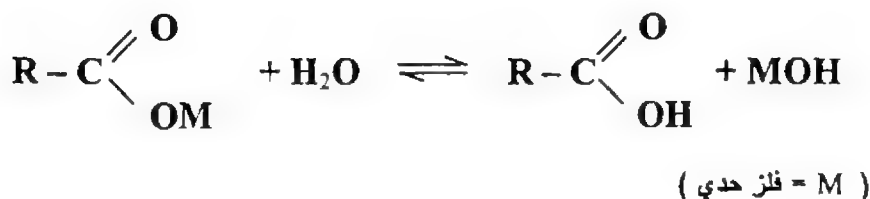
وهذه المشتقات وغيرها تتحول الي الحامض الكربوكسيلي بالتحلل المائي ويمكن أكثر المشتقات انتشاراً هي الأسترات (Esters) حيث تختلف صيغتها التركيبية عن الحامض الكربوكسيلي بوجود مجموعة ألكوكسيل (RO) بدلاً من الهيدروكسيل . وهكذا يمكن أن يقال لهاليدات الأسيل (Acyl halides) أو هاليدات الحامض (Acid halides) ان ذرة هالوجين (بروم ، كلور ، يود ..) قد حلت محل مجموعة الهيدروكسيل في جزيئة الحامض .



ويمكن الحصول علي أنهايدير الحامض (Acid anhydride) نتيجة رفع جزيئة ماء من جزيئتين للحامض الكربوكسيلي وله التركيب العام التالي :



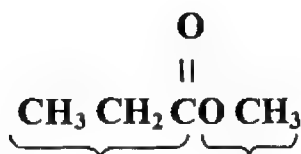
وتعتبر الأملاح الكربوكسيلية علي هذا الأساس أيضاً مشتقات لها لأن عند تفاعلها مع الماء يتكون الحامض الكربوكسيلي .



تسمية مشتقات الأحماض الكربوكسيلية :-

1- الأسترات Esters :-

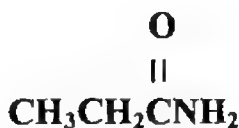
في تسمية الأسترات يستبدل المقطع يك (ic) من الاسم الحامض بالمقطع آت (ate) ويتكون اسم الأسترات من اسم مجموعة الألكيل ثم اسم مجموعة الكربوكسيلات كما في :



الألكيل (مثيل بروبونات) الحامض
(مجموعة الكربوكسيلات)

2- الأميدات Amides :-

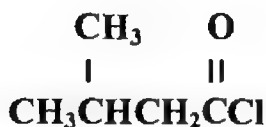
يحذف المقطع يك من اسم الحامض الكربوكسيلي وتضاف لفظة أميد .



اسم الحامض + أميد ناقصاً يك (بروبون أميد)

3- هاليدات الحامض Acid halides :-

يستبدل المقطع يك من اسم الحامض الكربوكسيلي بالمقطع يل (yl) وتضاف لفظة هاليد في مقدمة الاسم



هاليد اسم الحامض + يل كلوريد 3 - مثيل بيوتاتويل

-4- الأنهائيريدات Anhalides :-

في الأنهائيريدات المتناظرة تضاف كلمة أنهائيريد الي اسم الحامض المشتق .



انهائيريد الأسيتيك (الخليك)

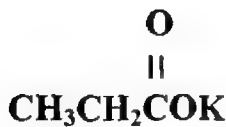
أما اذا كان الأنهائيريد غير متناظر (مشتق من حامضين مختلفين) يوضع اسم كل من الحامضين بعد كلمة أنهائيريد .



انهائيريد أسيتيك بروبيونيك

-5- الأملاح :-

تسمى بنفس طريقة الأسترات ويضاف اسم الفلز (بدلاً من اسم الألكيل في الأسترات)

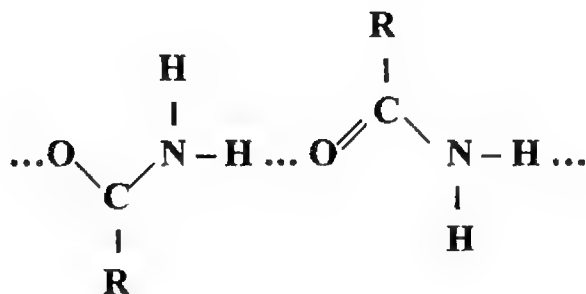


بروبيونات البوتاسيوم

الخواص الفيزيائية :-

ان وجود مجموعة الكربونيل يجعل مشتقات الحامض الكربوكسيلي مركبات قطبية . ان درجات غليان الأسترات والأنهيدرات والهاليدات هي مقارنة الي درجة غليان الألدهيدات والكيثونات ذات الوزن الجزيئي المقارب لها . أما الأميدات فلها درجات غليان عالية جداً (معظم هذه المركبات تكون صلبة متبلورة في درجات

الحرارة العادية . وذلك بسبب قابليتها علي تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها (بينية) .

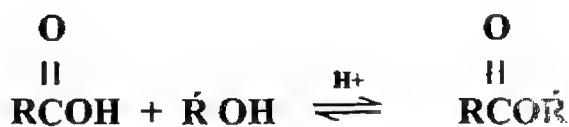


ولنفس السبب تذوب الأميدات بسهولة في الماء (لحد خمسة أو ستة ذرات كربون) ولكن للأسترات قابلية ذوبان منخفضة في الماء لعدم قدرتها علي تكوين روابط هيدروجينية . وبصورة عامة فإن جميع مشتقات الأحماض الكربوكسيلية (عدا الأملاح) تذوب في المذيبات العضوية المعروفة (الأيثر ، الكلوروفورم ، البنزين ... الخ) .

طرق التحضير :-

أ - الأسترات Esters :-

1- أسترة الأحماض الكربوكسيلية - التحفيز بالحامض .



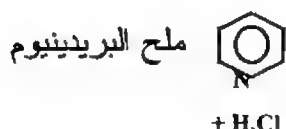
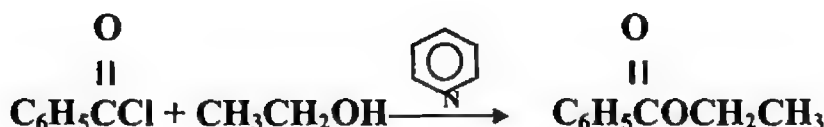
2- تفاعل الدايزوميثان مع الأحماض الكربوكسيلية :-



3- تفاعلات أملاح الكربوكسيلات مع هاليدات الألكيل الأولية :-



4- تحضير الأسترات من كلوريد الأسيل والكحولات . تحضر الأسترات من تفاعل الكحولات مع كلوريدات الأسيل والتفاعل سريع ولا يحتاج الي حامض محفز وتضاف غالباً قاعدة (يستعمل البريديين) وذلك لمعادلة الحامض الناتج من التفاعل .

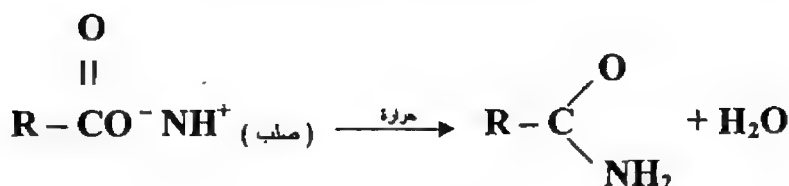


5- من الأنهائيريدات والكحولات : وبنفس الطريقة تحضر الأسترات من تفاعل أنهائيريد الحامض مع الكحولات دون الحاجة الي حامض محفز .

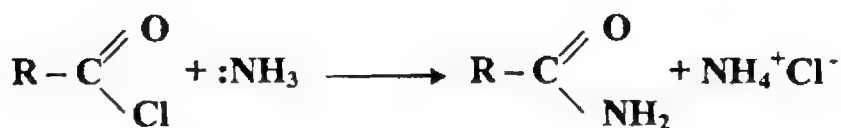


ب- الأميدات :-

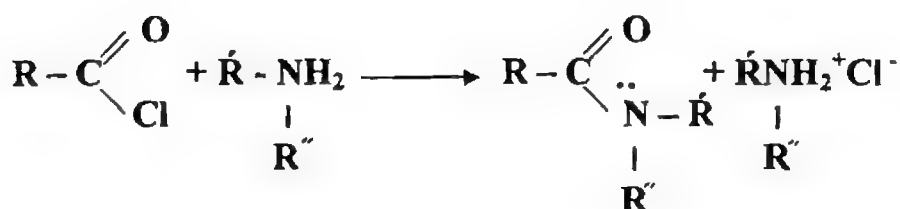
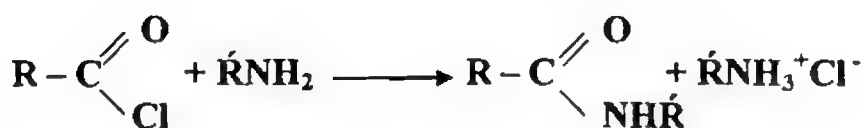
1- تتجراً كربوكسيلات الأمونيوم بالتسخين الشديد الي الأميد والماء :



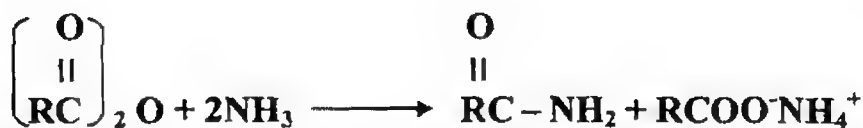
2- تفاعل كلوريد الأسيل مع الأمونيا : يتفاعل كلوريد الأسيل مع الأمونيا بسرعة وينتج أميد



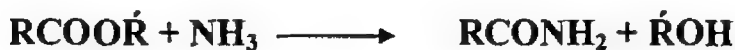
وبنفس الطريقة تتفاعل الأمينات الأولية والثانوية :



3- الأميدات من الأنهيدريدات : تتفاعل الأنهيدريدات مع الأمونيا أو الأمينات الأولية أو الثانوية حيث يتكون الأميد أو مشتق الأميد بخطوات مشابهة لتفاعل كلوريد الأسيل مع الأمونيا .



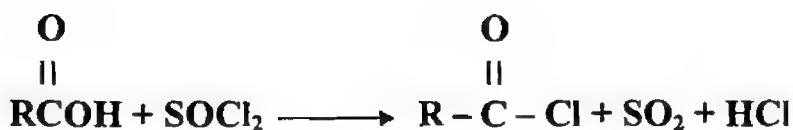
4- الأميدات من الأسترات : تتفاعل الأسترات ولكن ببطئ مع الأمونيا ويتكون الأميد



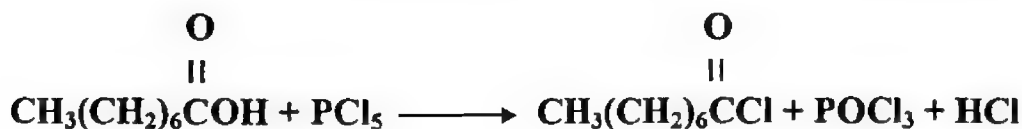
ج- هاليدات الأسيل :-

تحضر هاليدات الأسيل :-

1- من تفاعل حامض كربوكسيلي مع كلوريد الثيونيل

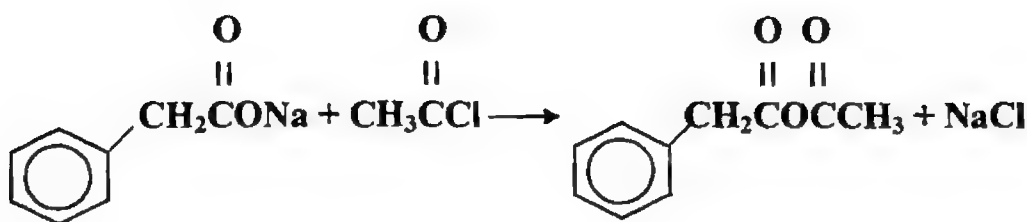


ويستعمل لنفس الغرض خماسي الفسفور وثلاثي كلوريد الفسفور



د- أنهيدريدات الحوامض :-

1- تفاعل كلوريد الأسيل مع ملح كربوكسيلي : إن من أسهل الطرق للحصول علي الأنهيدريدات هو تفاعل كلوريد الأسيل مع ملح حامض كربوكسيلي



2- تفاعل أنهيدريد الخليك مع الأحماض الكربوكسيلية :

عند تسخين مزيج من أنهيدريد الحامض مع حامض كربوكسيلي يصبح التفاعل في حالة توازن بعد فتره وكما يلي .



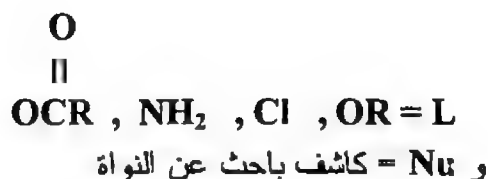
تفاعلات مشتقات الأحماض الكربوكسيلية :-

أ- تفاعلات التعويض الباحث عن النواة :

يتمثل التفاعل العام أدناه تفاعل مشتق حامض كربوكسيلي مع كاشف باحث عن النواة .

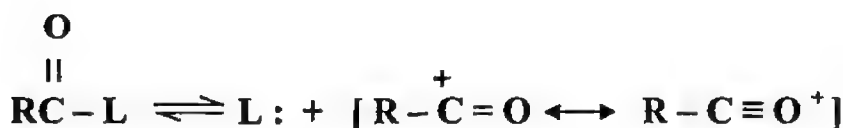


حيث :



طرق كسر وتكوين الرابطة :-

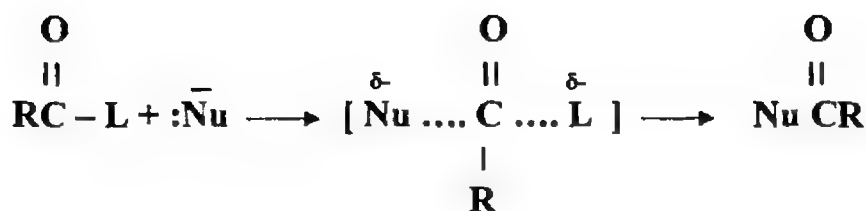
1- قد لا يحدث أولاً كسر - الرابطة القديمة ثم تكوين الرابطة الجديدة :-



Nu

ويسمى الكربوكاتايون في هذه الحالة أيون الأسيليوم (acylium ion) وميكانيكية التفاعل هذه تصح علي عدد قليل جداً من التفاعلات .

2- كسر الرابطة القديمة القديمة وتكوين الرابطة الجديدة معاً :-

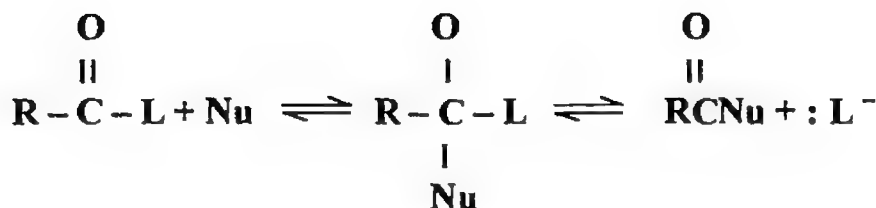


3- تكوين الرابطة الجديدة ثم كسر الرابطة القديمة :

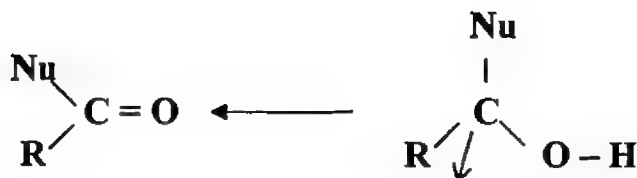
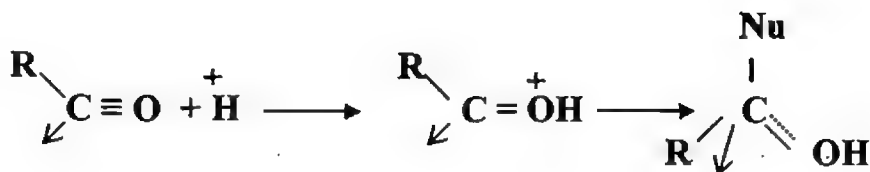
تحدث في مثل هذه الحالة الإضافة أولاً الى مجموعة الكربونيك ويتكون ناتج وسطي يتغير فيه تهجين ذرة كربون الكربونيك من sp^2 الى sp^3 . يلي ذلك تفكك هذا الناتج الوسيط بلفظ أحدي المجموعتين الباحثتين عن النواة (الداخلة والمغادرة) .

وإعادة تكوين مجموعة الكربونيك مرة ثانية . وتسير معظم تفاعلات التعويض في الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها وفق هذه الميكانيكية وتسمى بميكانيكية الإضافة - والحذف الباحثة عن النواة . وتحفز تفاعلات التعويض الباحثة عن النواة بواسطة حامض أو قاعدة .

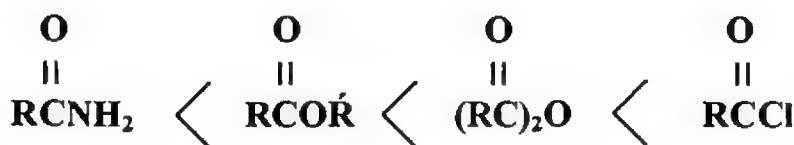
التحفيز القاعدي :



التحفيز الحامضي :

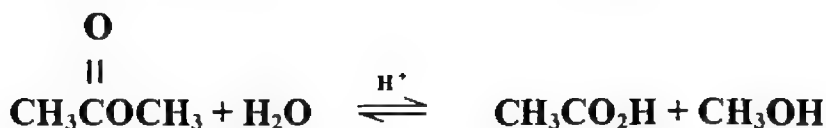
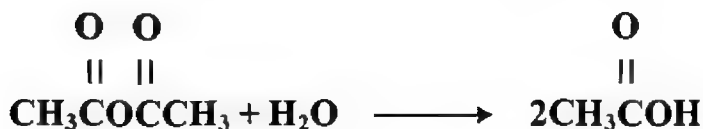


وتختلف فاعلية مشتقات الأحماض الكربوكسيلية ويمكن ترتيبها :

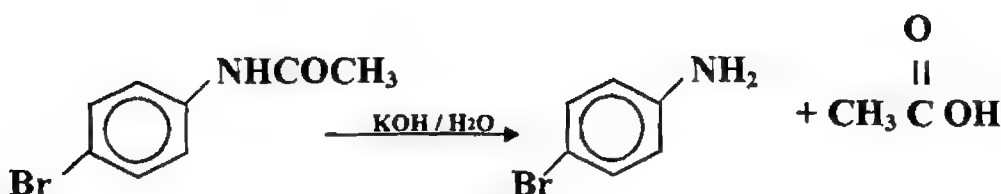
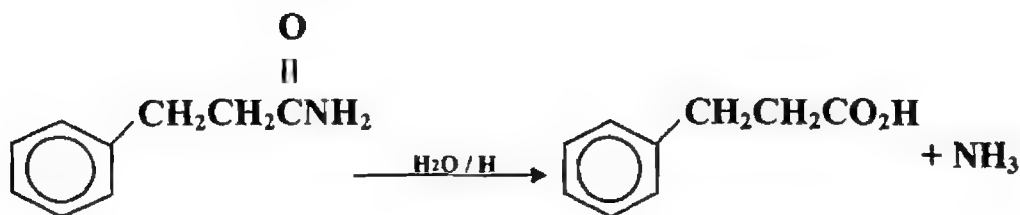


أمثلة على تفاعلات الإضافة والحذف الباحثة عن النواة :-

1- التحلل المائي :-



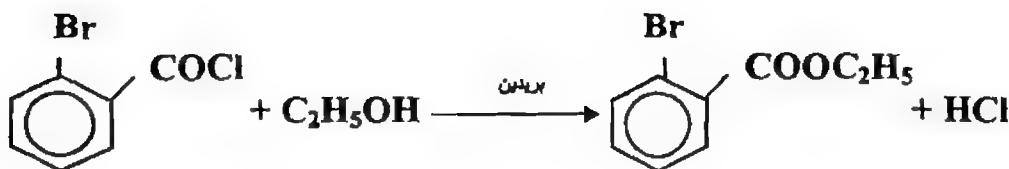
وتتفاعل الأميدات أيضاً مع الماء حيث يتكون الحامض الكربوكسيلي والأمونيا (أو أمين عند استعمال مشتقات الأميد) .



2- التفاعل مع الكحولات :-

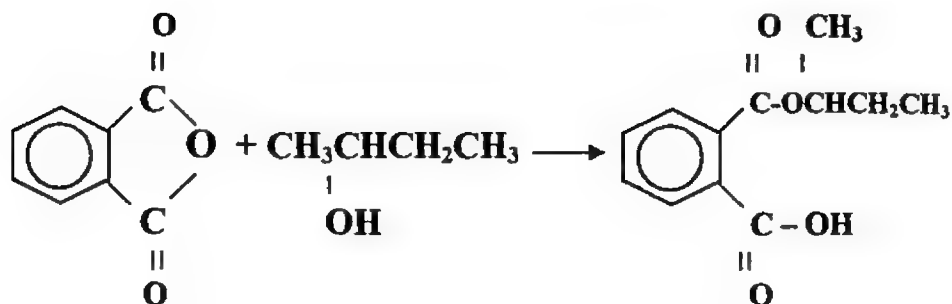
تتفاعل مشتقات الأحماض الكربوكسيلية مع الكحولات منتجا الأسترات .

أ- من هاليدات الحامض :



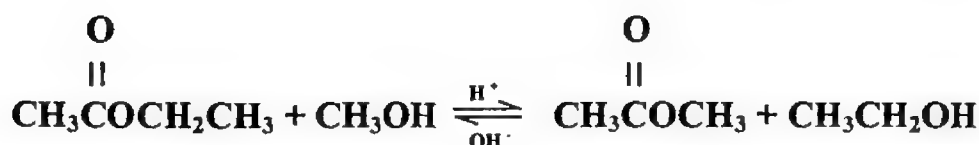
ونستعمل مع هاليدات الحامض قاعدة لمعادلة HCl الناتج .

ب- من الأنهائدرات الحامضية :



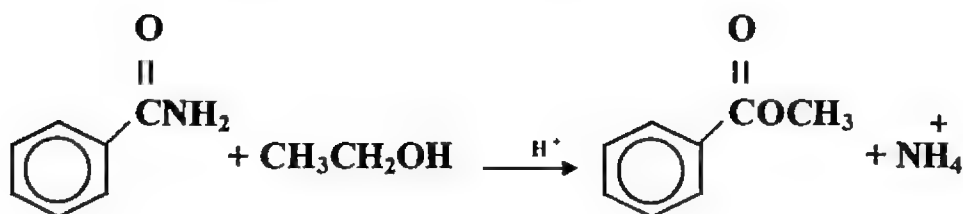
ج- الأسترات :-

وتتفاعل الأسترات مع الكحولات ينتج أستر جديد وكحول جديد ويسمى هذا التفاعل بالأسترة المتبادلة (Trans esterification)



د- الأميدات :-

أما الأميدات فإنها تتفاعل مع الكحولات تحت ظروف حامضية .

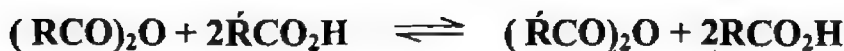


3- التفاعل مع الأمونيا أو الأمينات :-

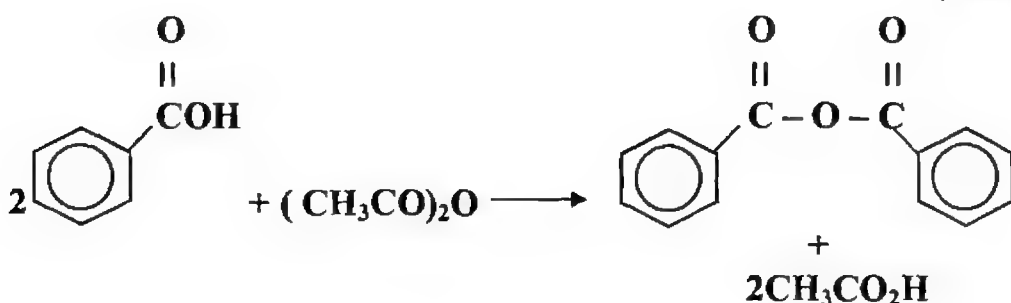
تفاعل مشتقات الأحماض الكربوكسيلية مع الأمونيا والأمينات ويكون الناتج الأميد المقابل .

4- التفاعل مع الأحماض الكربوكسيلية وأملاحها :

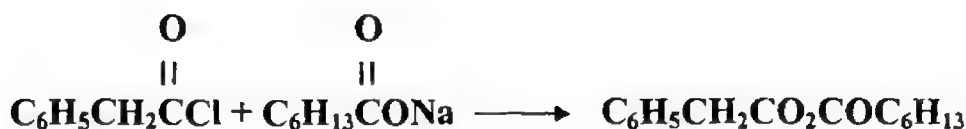
إن تسخين مزيج من أنهيدريد الحامض وحامض كربوكسيلي يؤدي إلى حالة توازن .



إن المحلول هذا يحتوي على أنهيدريد وحامض جديد والتفاعل له فائدة كبيرة في تحضير الأنهيدريدات النادرة من أنهيدريدات متوفرة ورخيصة مثل (أنهيدريدات الخليك) .

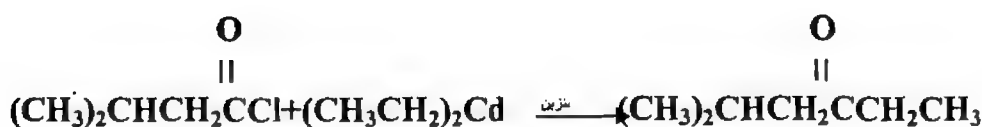


تتفاعل هاليدات الحامض مع أملاح الكربوكسيلات كما يلي :

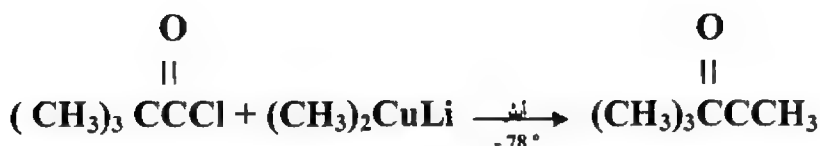


5- التفاعل مع المركبات العضوية الفلزية :

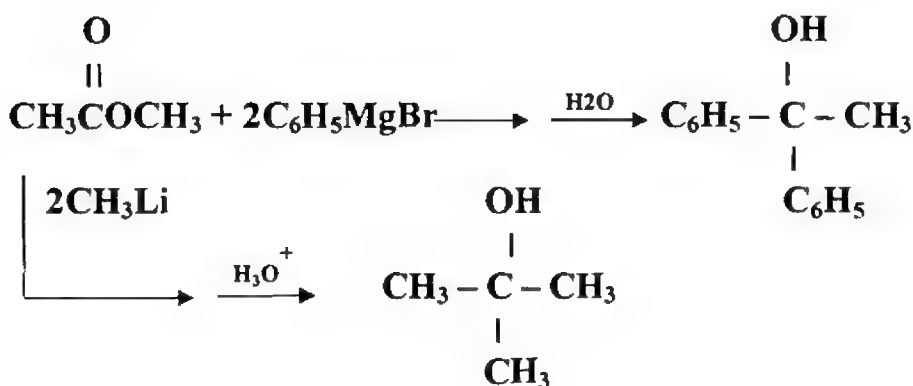
تحضر الكيتونات من تفاعل هاليدات الحامض مع المركبات العضوية الفلزية مثل كاشف جرينيارد أو مركبات الكاديوم العضوية



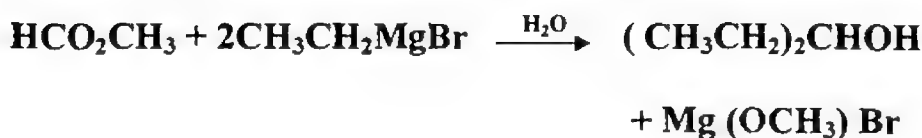
وحديثاً استعملت لنفس الغرض مركبات الليثيوم النحاسيك العضوية (R_2CuLi) .
وتفاعلها مع هاليدات الحامض سريع لذلك يتطلب إجراء التفاعل في درجات حرارة منخفضة .



وتتفاعل الأسترات مع مكافئين من كاشف من كاشف جرينيارد أو الليثيوم ألكيل ويكون ناتج التفاعل كحولاً ثالثياً .



أما في حالة استعمال استرات الفورمات فيكون الناتج كحول ثانوي

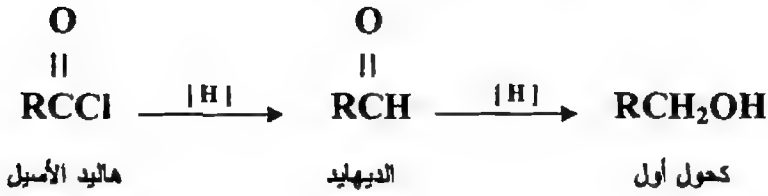


ب- تفاعلات الإختزال :-

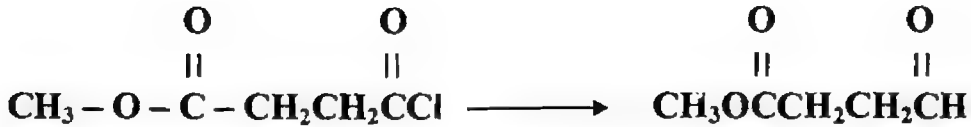
يمكن اختزال الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها بعدة طرق مختلفة وسوف نتطرق لهذه الطرق من خلال تطبيقها علي مشتقات الحامض .

1- هاليد الأسيل :-

تختزل هاليدات الأسيل الي الألدیهادات والكحولات الأولية :

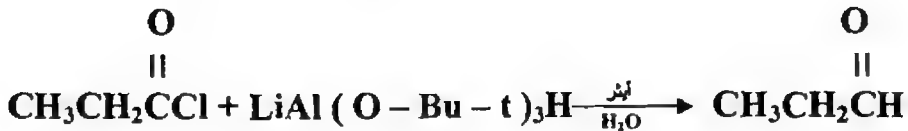


تهدرج هاليدات الأسيل بوجود عامل مساعد مثل البلاتينيوم (Pd) المثبت علي سطوح كبريتات الباريوم إنتقائياً الي الألدیهايد .

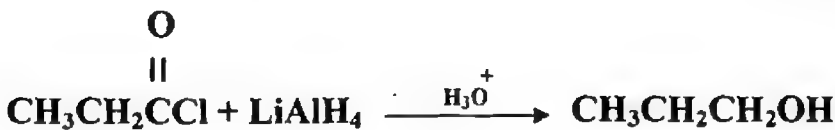


جنر الأستر لا يتأثر بالتفاعل (لا يختزل)

ويستعمل أيضاً كاشف آخر - هيدريد الليثيوم ثالث (ثالثي) بيوتوكسيل الألمونيوم
(Lithium tri-ter butoxylaluminum hydride) لنفس الغرض

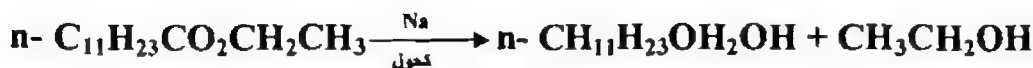
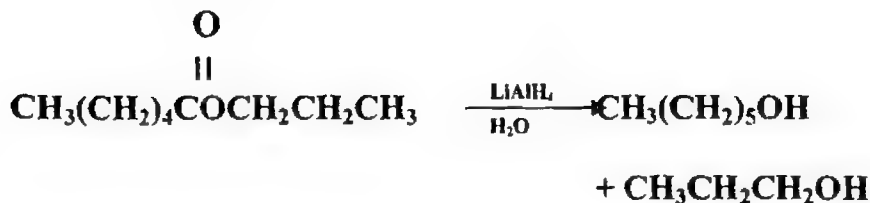


أما مع كاشف فعال وأقوي مثل هيدريد الألمونيوم الليثيوم فنتحول هاليدات الأسيل الي كحولات أولية .



2- الأسترات :

تختزل الأسترات أما مع هيدريد الليثيوم الألمونيوم أو مع بوروهيدريد الصوديوم الي الكحولات الأولية .



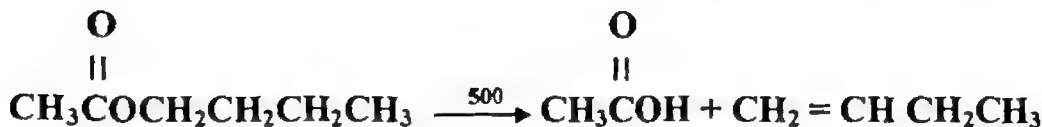
3- الأميدات :-

تختزل الأميدات الي الأمينات عند تسخينها مع هيدريد الألمونيوم الليثيوم في الأثير .



ب- تفاعلات التجزأ الحراري للأسترات

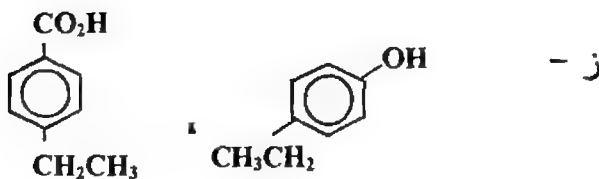
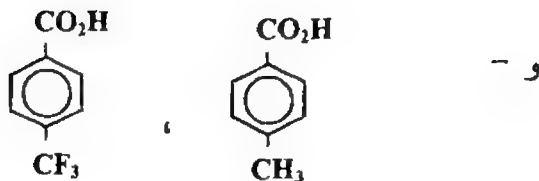
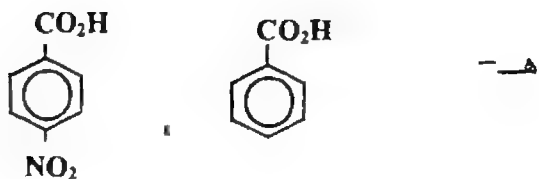
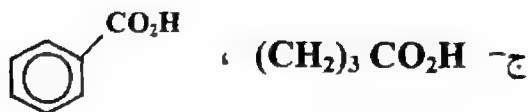
عند تسخين أسترات الأحماض الكربوكسيلية الي 300 - 500 م فإنها تلتفط جزيئة حامض الكربوكسيل ويتكون ألكين



بيوتين (ألكين) حامض الخليك (حامض كربوكسيلي)

الأسئلة

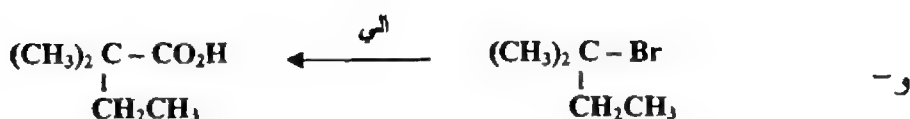
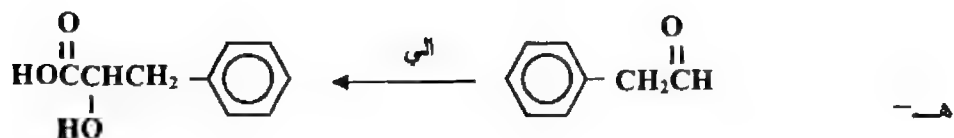
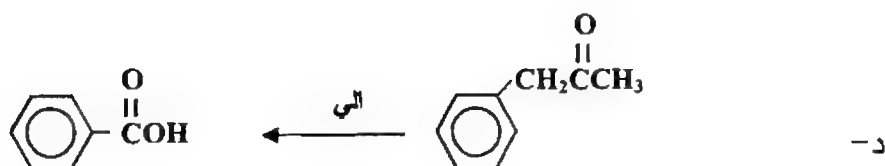
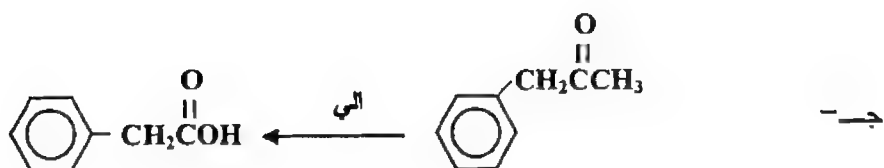
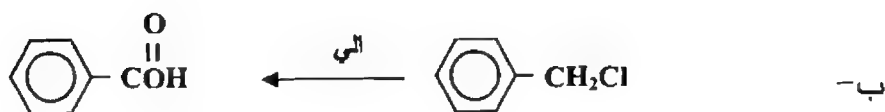
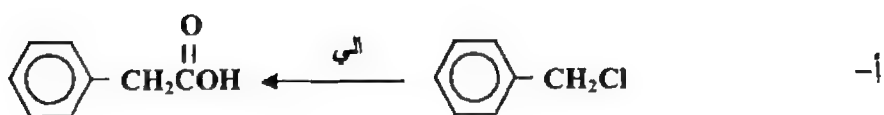
1- أي من الحامضين هو الأعلى حامضية في الأمثلة التالية :



2- علل لماذا تكون لحامض البيوتانويك درجة غليان وذوبانية أعلى من بيوتانول .

3- عند إمرار غاز ثاني أوكسيد الكربون في محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي يحتوي علي بنزوات الصوديوم وبارا مثيل فينوكسيد الصوديوم ينفصل بارا مثيل فينول من المحلول بشكل مادة زيتية ولكن يبقى بنزوات الصوديوم مذاباً في المحلول أكتب التفاعلات التي بواسطتها يمكنك توضيح ذلك .

4- اكتب التفاعلات التي تؤدي الي تحويل .



5- حضر الأحماض الكربوكسيلية التالية عن طريق تفاعل جرينيارد

أ- حامض فنييل أسيتك

ب- حامض 2.2 - ثنائي مثيل بنتانويل

ج- حامض 3- هيدروكسي بيوتانويل

د- حامض هكسانويل

هـ- حامض بارامثيل بنزويل

6- أكتب معادلات تفاعل حامض بيوتانوك - ان وجدت - مع كل من :

أ- محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي

ب- SOCl_2

ج- HCl , CH_3OH

د- الأمونيا ثم التسخين ز

هـ- PBr_3

و- $\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+$

7- مركب (أ) صيغته الجزيئية ($\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$) يتفاعل مع NaOH مكوناً

المركب (ب) C_3H_6 . وجد أن (ب) يزيل لون محلول البروم في رابع

كلوريد الكربون مكوناً (ج) . وعند تفاعل (أ) مع (Mg) في الأثير

الجاف ومن ثم معاملة الناتج مع ثاني أكسيد الكربون وأخيراً بالماء يتكون

المركب (د) صيغته الجزيئية $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. عند إضافة (د) الي محلول

بيكربونات الصوديوم يحدث أزيز وخروج فقاعات غازية من الإناء . أكتب

المعادلات والصيغ التركيبية لكل من أ ، ب ، ج ، د .

8- أكتب ناتج تفاعل كلوريد الأسثيل مع كل من الكواشف التالية :

أ- H_2O

ب- $\text{AgNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$

جـ- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ وقاعدة

د- زيادة من الأمونيا (NH_3)

هـ- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ وكلوريد الألمونيوم .

و- $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Cd}$

ز- $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$

ح- زيادة من CH_3NH_2

ط- $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ وقاعدة محفزة

ي- Pd ، H_2

9- أكتب ناتج تفاعل أنهايدريد الأسيتيك مع كل من الكواشف التالية

أ- NH_3

ب- H_2O

جـ- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

د- AlCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$

هـ- زيادة من $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$

ز- زيادة من $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$

10- أكتب معادلة تفاعل بروبيوتان الأثيل مع كل من الكواشف التالية كـ

أ- H_2O وحامض H_3^+O

ب- CH_3NH_2

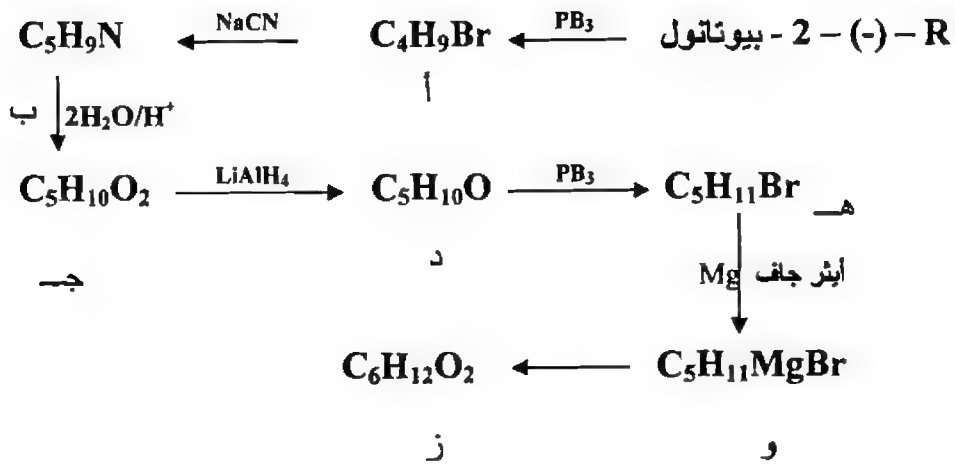
جـ- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$

د- LiAlH_4 ومن ثم H_2O

هـ- أوكتانوا H^+ محفز

و- هيدروكسيد الصوديوم المائي .

11- ارسم التراكييب الفراغية للمركبات (أ - ز) في سلسلة التفاعلات التالية :

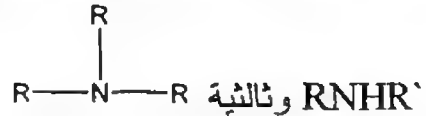


الباب العاشر الأمينات

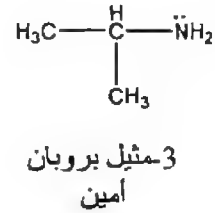
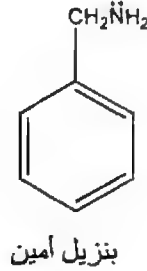
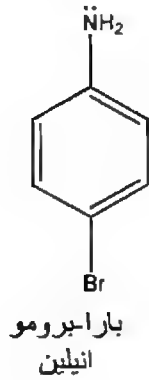
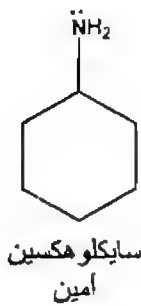
الباب العاشر

الامينات Amines

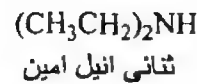
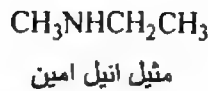
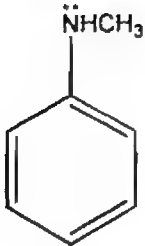
الامينات هي مشتقات للامونيا حلت محل ذرة هيدروجين واحدة بمجموعة الكيل أو أريل (مجموعة اروماتية) أو اكثر وتصنف الامينات حسب عدد المجاميع المعوضة على النيتروجين الى امينا اولية RNH_2 وثانوية



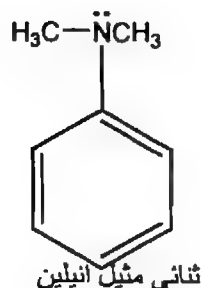
وفيما يلي بعض الامثلة لأنواع الامينات الثلاثة :



(أمينات أولية)

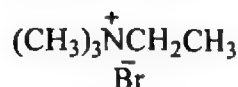
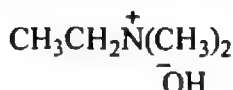
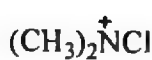


أمينات ثانوية



أمينات ثالثة

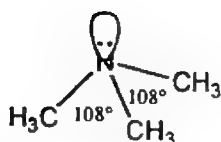
بالإضافة الى الامينات توجد مركبات عضوية مشابهة لألاح الامونيوم اللاعضوية تسمى بالمركبات الامونيوم الرباعية حيث عوضت ذرات الهيدروجين الاربعة في شق الامونيوم باربع مجاميع الكيل :



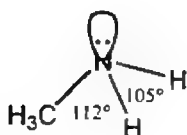
تركيب جزيئة الامين

لقد تطرقنا الى الشكل الهرمي لجزيئة الامونيا عند دراستنا للمدارات الجزيئية في مركبات الكربون والأكسجين والنيتروجين .

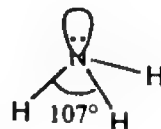
وللأمينات تراكيب مشابهة لتركيب الامونيا وتختلف فقط بصورة طفيفة في قيم زوايا الروابط .



ثلاثي مثيل أمين



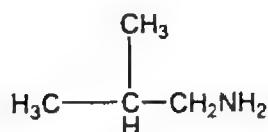
مثيل امين



التسمية :

في التسميات الشائعة تسمى الامينات الاولى ب الكيلات الامين (alkylamines) .

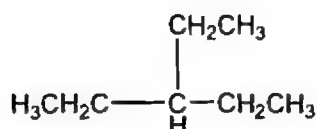
وعند تطبيق قواعد (IUPAC) فى تسمية الأمينات نختار أطول سلسلة كربون مستمرة تحتوى على مجموعة الأمين . وتسمى الأمينات كمشتق الهيدروكربون المقابل . أما مجموعة الأمين (NH₂) فتسمى أمينو (amino) فى بداية الاسم أو أمين (amine) اذا كان ينتهى بها الاسم



3-مethyl بيوتان أمين

3-methyl أمينوبيوتان

ومعظم الأمينات الثانوية والثالثية تسمى بنفس الطريقة العامة . فأسمائها الشائعة تعرف بأسماء المجاميع العضوية المرتبطة بمجموعة الأمين فإذا كانت متشابهة فيوضع ثنائى (أو ثنائى) - أو ثلاثى (أو ثالث) امام المجموعة المكررة . وعند اتباع قواعد (IUPAC) تستعمل N- للدلالة على موقع المجاميع المرتبطة بالنتروجين .



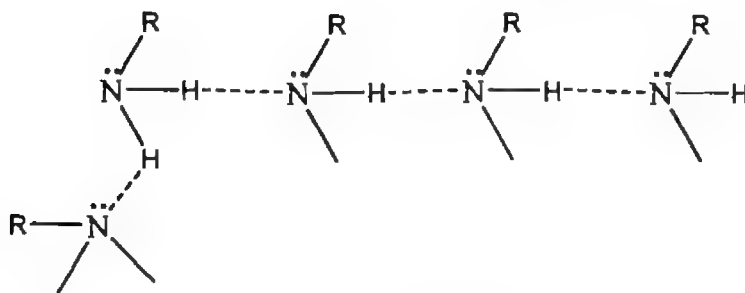
N-methyl -3-ethyl أمينوبنتان

الخواص الفيزيائية :

تظهر الأمينات مثل الكحولات (خاصة الأمينات ذات الوزن الجزيئى المنخفض) خاصية الترابط الهيدروجينى ولكن قوة الروابط الهيدروجينية (N-H.... N) تكون أقل من الروابط الهيدروجينية فى مركبات الأوكسجين (O-H.... O)

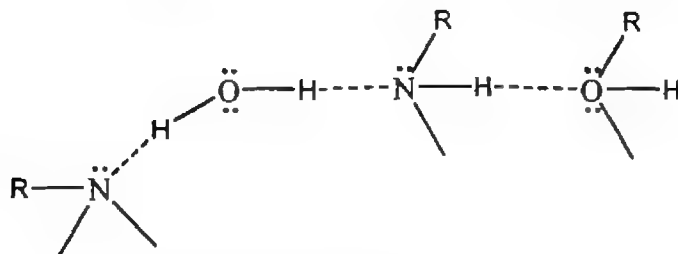
(H....O) والسبب يعود الى اختلاف السالبة الكهربائية بين الاوكسجين
الاعلى سالبية كهربائية من النتروجين .

ان الامينات الاولى والثانوية تكون روابط هيدروجينية قوية بين
جزيئاتها (روابط هيدروجينية بينية) ويتوقع ان تكون درجات غليانها
اعلى من الهيدروكربونات المماثلة في وزنها الجزيئى ولكن أقل من
الكحولات ذات الوزن الجزيئى المشابه)

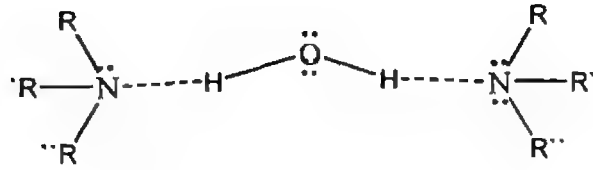


الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الأمين

أما الامينات الثالثة فليس لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية
بين جزيئاتها . ونتيجة لذلك فإن الامينات الثالثة تغلى فى درجات حرارة أقل
من الامينات الاولى أو الثانوية التى لها نفس الازان الجزيئية تقريبا .
والامينات ذات الازان الجزيئية المنخفضة تذوب بصورة جيدة فى الماء
بسبب قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء .

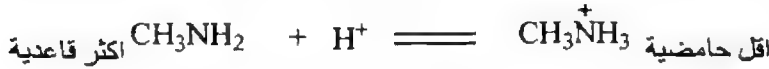
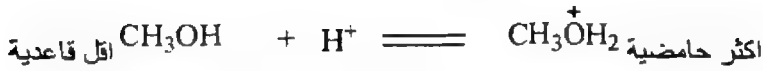


فى الامينات الاولى والثانوية



فى الامينات الثالثة

ويوضح الجدول التالى الخواص الفيزيائية لبعض الامينات وتساك
الامينات كقواعد لويس لوجود المزدوج الالكترونى غير المشترك على
النتروجين (مثل جميع الذرات التى تحتوى على مزدوج الكترونى غير
رابط). إن النتروجين أقل سالبية كهربائية من الاوكسجين لذلك فإن للامينات
قابلية اكبر من الكحولات لتقبل البروتون



فعند اذابة مركب امينى فى الماء نحصل على الاتزان التالى



ويعبر عن ثابت القاعدية K_b

$$\text{K}_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

فكلما كانت قيمة K_b اكبر كانت قابلية الامين على تقبل البروتون اكبر
[القاعدية تكون اعلى لأن تركيز ايونات OH^- يكون اعلى]. والاتزان
العكسى يمثل تفكك ايون الامونيوم الى الامين والماء (أى ثابت الحموضة)
ويعبر عنه ب :

$$K_a = \frac{[\text{RNH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RNH}_3^+]}$$

الخواص الفيزيائية للامينات

الامينات	الوزن الجزيئي	درجة الانصهار	درجة الغليان
CH_3NH_2	31	94-	6.3-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	45	81-	16.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	59	8.3-	47.7
$(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$	59	9.5-	32
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	73	49-	77.8
$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$	73	68-	44.4
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	87	55-	104
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	101	19-	130
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	115	18-	157
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$	129	صفر	180
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$	143	1-	202
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$	157	17	221
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	45	93-	7.4
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	73	48-	56.3
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	101	60-	159
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	159	117-	2.9
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	59	94-	155
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	101		213
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	143		
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	185		

والاتزان فى المعادلة السابقة ينزاح الى اليمين أو الى اليسار
حسب قيم K_a , K_b وتربطهما العلاقة التالية :

$$K_b K_a = 10^{-14}$$

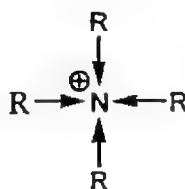
$$pK_a + pK_b = 14$$

هذه العلاقة تشبه العلاقة التى تعبر عن التفكك الذاتى للماء

$$K_w = 10^{-14}$$

$$pK_a + pK_b = 14$$

فعند مقارنة ثابت القاعدية (K_b) للامينات نجد ان الامينات الاولى
تكون اكثر قاعدية من الامونيا وتزداد القاعدية بزيادة عدد مجاميع الالكيل
المرتبطة بالنتروجين . ويمكن تفسير هذه الظاهرة بدفع مجموعة الالكيل
للالكترونات نحو ذرة النتروجين (تأثير الحث) . ويبدو هذا التأثير واضحاً فى
ثبات أيونات الأمونيوم الرباعى (يطلق هذا التعبير لأيون الامونيوم المرتبط
بأربعة مجاميع من الالكيل) حيث يستقر الايون الموجب بانتشار الشحنة
الموجبة نتيجة دفع الالكترونات نحوها من قبل مجاميع الالكيل :



[مجاميع الالكيل تثبت الايون لنشرها على مساحة اكبر]

وتظهر دراسة قاعدية الامينات فى الحالة الغازية انها تزداد مع زيادة
عدد مجاميع الالكيل .



والجدول التالى يحتوى على ثوابت القاعدية لبعض الامينات
وثوابت الحامضية لأيونات الامونيوم المقابلة :

قاعدية بعض الامينات

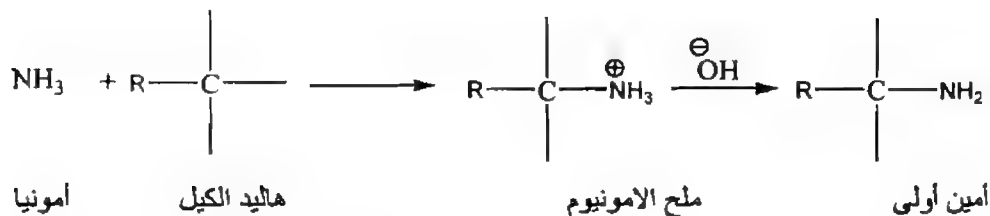
الامين	pK _b	ايون الامونيوم	pK _a
NH ₃	4.76	NH ₄ ⁺	9.24
CH ₃ NH ₂	3.38	CH ₃ N ₃ ⁺	10.62
CH ₃ CH ₂ NH ₂	3.36	CH ₃ CH ₂ N ⁺ H ₃	10.68
(CH ₃) ₃ CNH ₂	3.32	(CH ₃) ₃ CN ⁺ H ₃	10.73
(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	3.06	(CH ₃ CH ₂) ₂ N ⁺ H ₂	10.94
(CH ₃) ₃ N	4.21	(CH ₃) ₃ N ⁺ H	9.79
(CH ₃ CH ₂) ₃ N	3.25	(CH ₃ CH ₂) ₃ N ⁺ H	10.75

لكن ترتيب الامينات السابق لا ينطبق على المحاليل المائية لهذه
الامينات . ففي المحاليل تتكون ايونات الامونيوم للامينات الاولى والثانوية
ثابتة بسبب ذوبانيتها الاعلى من الايونات المتكونة من الامينات الثالثة . لذلك
تكون الامينات الثالثة اقل قاعدية من الامينات الثانوية المقابلة فى المحاليل
المائية . ان جزيئات الامينات الاولى والثانوية تتكثف بسهولة مع جزيئات
الماء عن طريق الروابط الهيدروجينية .

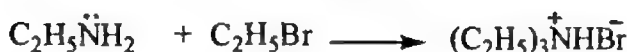
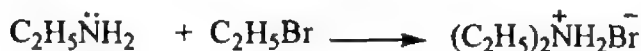
تحضير الامينات

أ- الكلة الامونيا أو الامينات الأخرى

تتكون املاح الامينات الاولى من تفاعل هاليدات الالكيل مع الامونيا عن طريق تفاعلات التعويض الباعثة عن النواة . ومعاملة ملح الامونيوم الناتج مع قاعدة تحصل على الامين الاولى كما يلي :

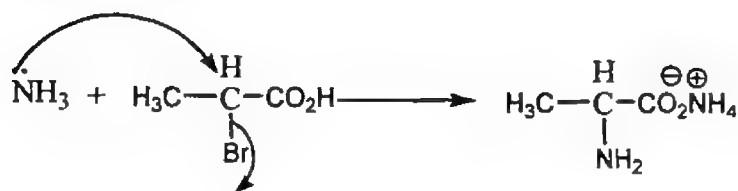


وبسبب قاعدية الامونيا أو الامينات الناتجة (أقوى قواعد لويس من الكحولات المقابلة) فإنها تتفاعل بشدة مع الهاليدات ويتكرر التفاعل بين الامين الناتج والهاليد ويكون منافساً للامونيا لأن الامين هذا يكون أكثر قاعدية من الامونيا . ان تكرار الالكلة يقلل من اهمية هذا التفاعل فى تطبيقه لتحضير الامينات بشكل عام .



وباستمرار التفاعل يتم تعويض جميع ذرات هيدروجين الامونيا حيث يتكون اخيراً الامين الثالثى ومن ثم الملح الرباعى .

ويمكن إيقاف التفاعل عند مرحلة تكوين الأمين الأولى وذلك باستعمال كميات فائضة من الأمونيا. وكما يلاحظ ذلك مثلاً في تحضير حامض α -أمينواسيتيك - الحامض الأميني المعروف بـ الالانين (alanine)



كميات زائدة (70 ضعف)

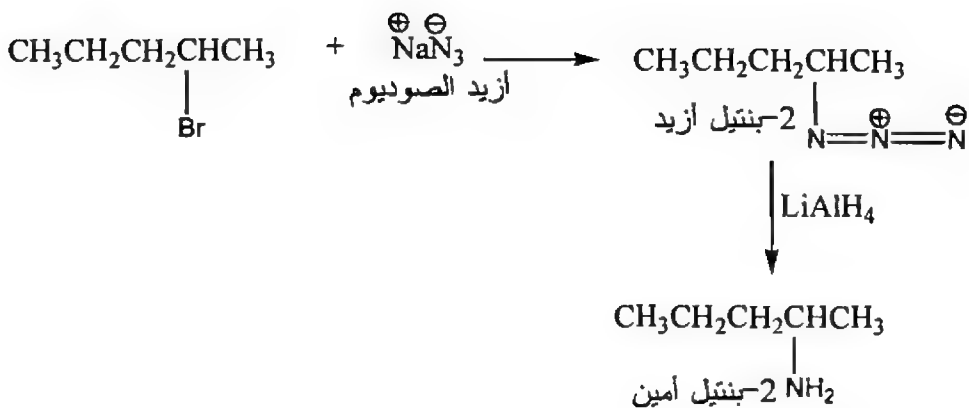
ملح الأمونيوم للالانين

ب- تفاعلات الأختزال

تحتوى عدة مجاميع فعالة على النتروجين (مثل مجموعة الأزيد N_3^- - (azide) ومجموعة النترو NO_2^- (nitro) والسيانيد CN (cyanide) والأكزيم $\text{NOH} = (\text{oxime})$). وبواسطة تفاعلات التعويض الباحثة عن النواة SN_2 يمكن ادخال هذه المجاميع العضوية (مع الهاليدات مثلاً). ويتم الحصول على مجموعة الأمين وذلك باختزال هذه المجاميع أما بكواشف مختزلة مثل هيدريد الألمنيوم الليثيوم (LiAlH_4) أو بالهدرجة المحفزة.

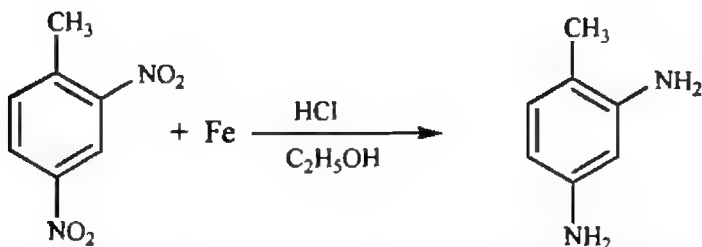
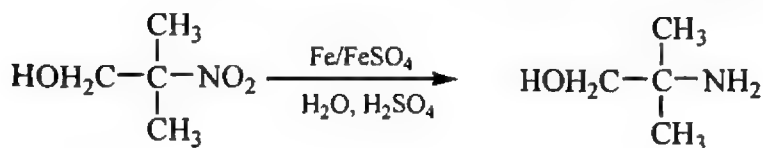
1- اختزال أزيدات الألكيل

تتفاعل هاليدات الألكيل مع أيون الأزيد N_3^- عن طريق التعويض الباحث عن النواة SN_2 نحصل على أزيدات الألكيل. ويمكن اختزال مجموعة الأزيد بواحدة من عدة طرق معروفة إلا أن استعمال هيدريد الألمنيوم الليثيوم أو الهدرجة المحفزة هي من الطرق المريحة للحصول على مجموعة الأمين.



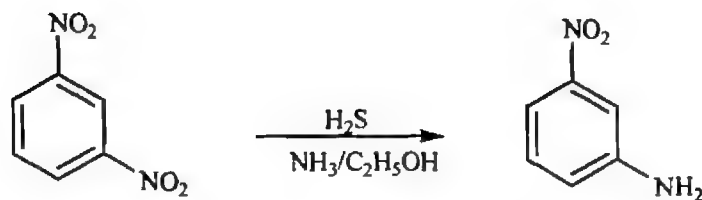
2- اختزال مركبات النيترو

يمكن الاستفادة من هذه الطريقة في تحضير الامينات الاروماتية حيث يمكن الحصول على مركبات النيترو الاروماتية بسهولة بواسطة تفاعل النيترة وبسبب صعوبة الحصول على مركبات النيترو الالفاتية عن طريق تعويض الباحث عن النواة فإن هذه الطريقة تصبح أقل فائدة في تحضير الامينات الالفاتية . ويتم اختزال مجموعة النيترو بواسطة مزيج من برادة الحديد وكبريتات الحديدوز في محلول حامضى أو الحديد فقط كما يلي :



وتستعمل بعض الكواشف المختزلة مجموعة نيترو واحدة في المركبات ثنائية النيترو بصورة انتقائية . ويستعمل لهذا الغرض كبريتيد الهيدروجين في

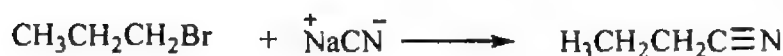
محلول الامونيا المائى أو الكحولى . ويجب قياس كميات الكبريتيد بدقة وحذر لأن استعمال فائض من الكبريتيد قد يؤدى الى اختزال مجموعة النترو الأخرى .



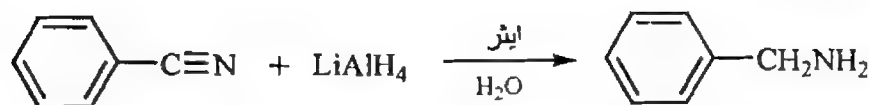
بالإضافة الى الحديد يمكن أيضا استعمال المحاليل الحامضية لفلزى الزنك والقصدير أو املاحهما مثل كلوريد القصدير SbCl_2 .

3- اختزال مركبات النتريلك (nitriles)

يمكن الحصول على مركبات النتريل بواسطة استبدال مجموعة الهاليد بمجموعة سيانيد (نتريلك) فى هاليدات الالكيل .



ويتم اختزال النتريلات بواسطة الهدرجة المحفزة أو بواسطة هيدريد الالمنيوم الليثيوم .

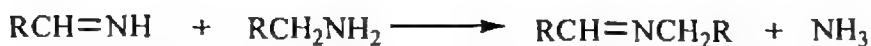


عن اتباع طريقة الهدرجة المحفزة قد تتكون نسبة من الامين الثانوى كناتج عرضى وذلك لان جزءاً من جزيئات الايمينات (imines) - الناتج الوسطى - تتفاعل مع الامين الاولى المتكون فى الخطوة الاولى .

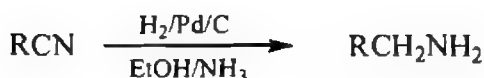




3- جزءاً من جزيئات الأيمين تتفاعل مع الأمينات الأولية الناتجة



ويمكن التغلب على هذا التفاعل الجانبي وذلك باستعمال كميات كبيرة من الأمونيا عند القيام بعملية الهدرجة حيث يدفع الاتزان في المعادلة (3) إلى اليسار



أمين أولي فقط

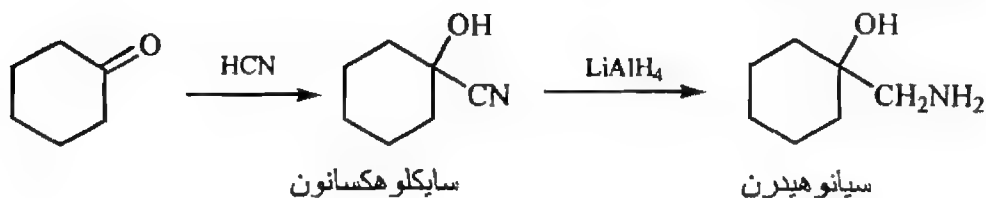
ويجب الانتباه عند استعمال مركبات السيانيد إلى أن مجموعة السيانيد تحتوي على النتروجين بالإضافة إلى الكربون وأن هدرجة المجموعة سوف يؤدي إلى زيادة عدد ذرات الكربون في سلسلة الأمين



يحتوي على 3 ذرات كربون يحتوي على ذرتين كربون

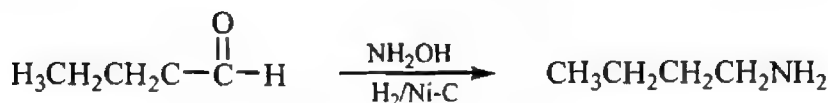
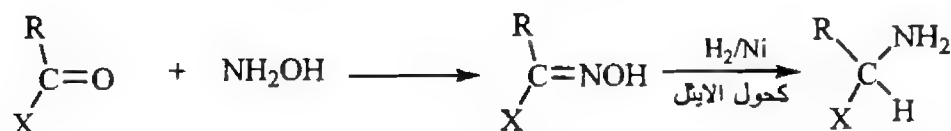
ويمكن أيضاً اختزال مجموعة السيانيد في مركبات السيانوهيدرين

(cyanohydrin)



4- اختزال الاوكزيمات (oximes)

لقد تعرفنا على تحضير الاوكزيمات عند دراستنا لتفاعلات الالدهيدات والكيونات مع مشتقات الامونيا ومنها المركب : هيدروكسيل امين . وتختزل الاوكزيمات بواسطة هيدريد الالمنيوم الليثيوم أو بواسطة الهيدروجين الى الامينات الاولى . وتعتبر هذه الطريقة من الطرق المهمة لسهولة تحويل الكيونات والالدهيدات الى اوكزيم .

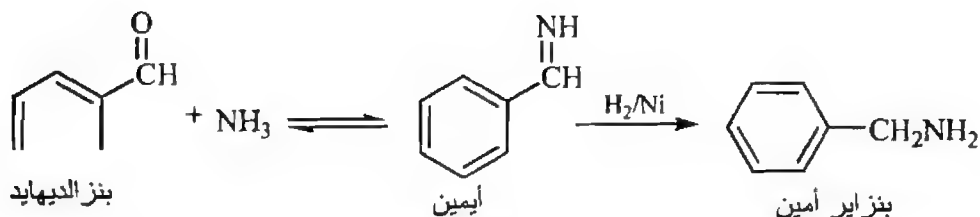


أمين اولي

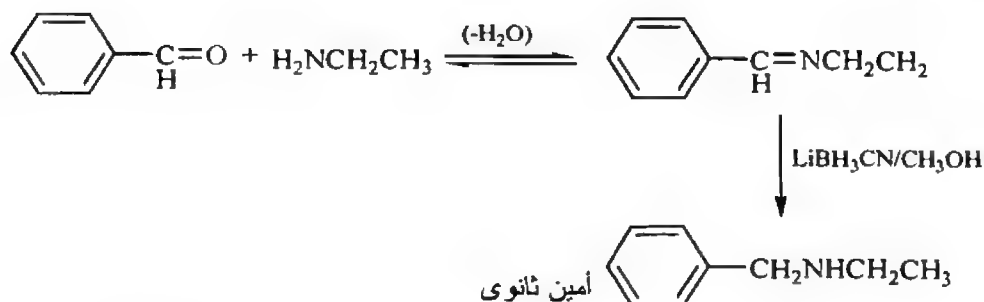
ومن المواد المختزلة الاخرى المستعملة في اختزال مجموعة الاوكزيم هي الصوديوم المملغم (amalgum sodium) أو فلز الصوديوم في كحول الايثيل .

5- اختزال الامينات (imines)

عند تكاثف الالدهيدات او الكيونات مع الامونيا او الامينات الاولى (مشتقات الامونيا) تتكون مركبات تسمى بالامينات . ويطلق عليها قواعد شيف (Schiff bases) ونحصل على الامينات عند اختزال هذه القواعد بواسطة الكواشف السابقة الذكر .

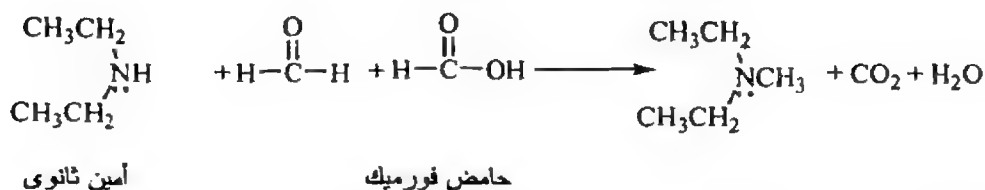


ونحصل على نفس النواتج من معاملة مزيج من مركب الكربونيل والامونيا مع الهيدروجين بوجود عامل محفز مثل فلز النيكل (Ni). ان هذه الطريقة المباشرة تسمى بالاختزال الامينى (Reductive amination) وهذا ايضا قد يحدث تفاعل عرضى بين المركب الامينى الناتج ومركب الكربونيل - ليتكون ايمين ومن ثم هدرجة هذا الايمين ينتج أمين ثانوى .



ويمكن بنفس الاسلوب الذى تمكنا من التغلب على التفاعل الجانبى فى الكلة الامونيا ايقاف هذا التفاعل باستعمال زيادة من الامونيا .

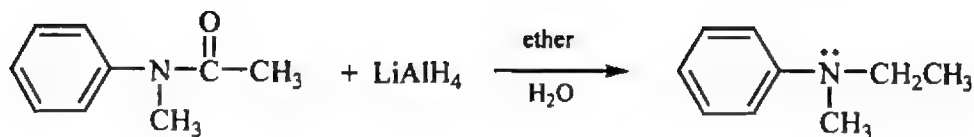
وبناءً على هذا التفاعل تحضر امينات ثلثية تكون فيها على الاقل احدى مجاميع الالكيل - مجموعة مثيل . ويستعمل حامض الفورميك كعامل مختزل حيث يتأكسد الى ثانى اكسيد الكربون .



6- اختزال الاميدات amides

يمكن الحصول على الامينات وذلك باختزال الاميدات المقابلة وتم عمليات الاختزال اما بالهدرجة أو باستعمال هيدريد الالمنيوم الليثيوم LiAlH_4

مثال

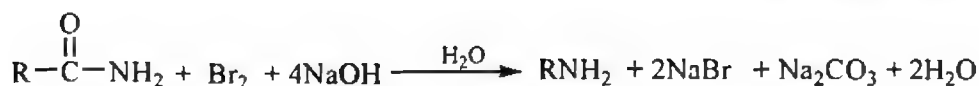


أمين ثالثي

ج- تحضير الامينات بواسطة تفاعلات الخفض لهوفمان

Hoffmann-degradation

تتفاعل الاميدات غير المعوضة على النتروجين مع محلول البروم أو الكلور في هيدروكسيد الصوديوم وتتكون أمينات أولية من خلال تفاعل يعرف بتفاعل الخفض لهوفمان



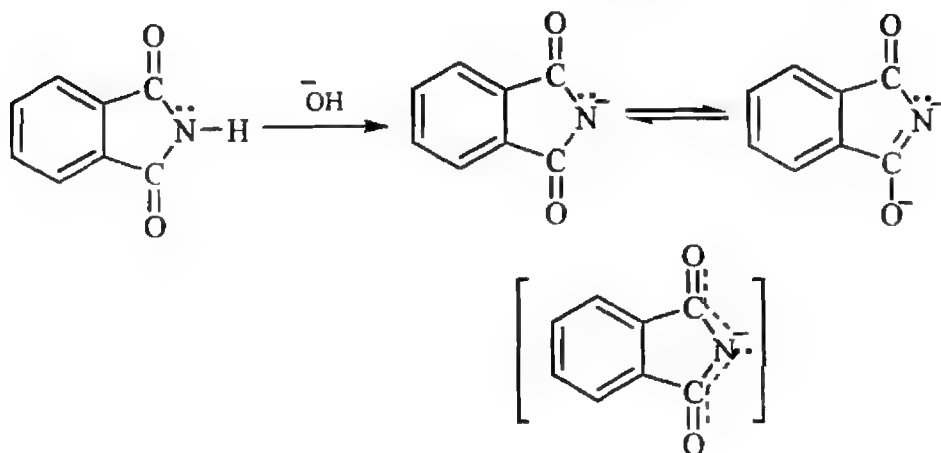
وتظهر لنا من المعادلة أعلاه بوضوح أن مجموعة كربونيل الاميد قد لفظت (بشكل كربونات CO_3^-) وأن مجموعة الألكيل أصبحت مرتبطة مباشرة بمجموعة الأمين (أي نتروجين المجموعة). إن الأمينات المحضرة بهذه الطريقة لا تكون مشوبة بالامينات الثانوية أو الثالثية كما في تفاعل الألكلة أو الاختزال الأمينى .

د- تحضير الامينات الأولية بواسطة تفاعل تحضير جابرائيل

(Gabriel synthesis)

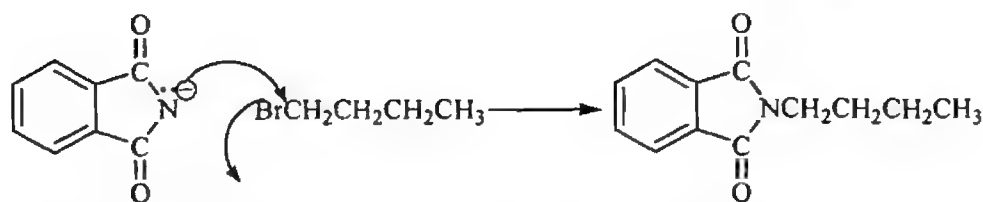
تحضر الامينات الأولية النقية بطريقة تدعى بتحضير جابرائيل ويستعمل لهذا الغرض فثال أميد البوتاسيوم (potassium phthalamide).

إن الفحص الدقيق لتركيب الجزيئة هذه يوضح لنا ان للمركب خاصية حامضية وذلك لأن الشحنة السالبة المجنية بعد لفظ البروتون تكون لاموقعية أى أن الأيون السالب الناتج مثبت بالرزوناس

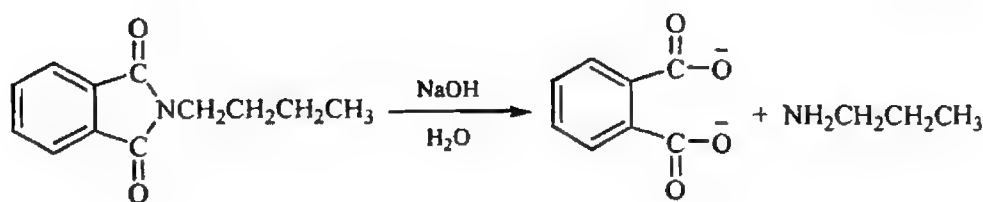


تركيب الرزوناس

ویدخل ايون فثال اميد القاعدى فى تفاعلات التعويض الباحثة عن النواة مع الهاليدات الاولى .



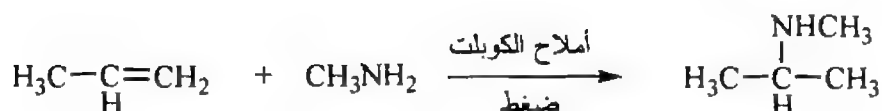
ويؤدى التحلل المائى للناتج أعلاه الى تكوين الامين الاولى وحامض الفثاليك .



ولتفاعل جابر ائيل تطبيقات مهمة في تحضير الاحماض الامينية والبيبتيدات.

هـ- اضافة الامونيا والامينات الى الالكينات

عند مزج الالكينات مع الامونيا أو الامينات الاولى أو الثانوية تحت ضغط عالي بوجود محفز مثل املاح الكوبلت ، نحصل على الامينات الاولى أو الثانوية او الثالثة :



تفاعلات الامينات

إن تفاعلات الامينات هذه والتي تعتبر الاساس لكيمياء الامينات ترجع الى قابلية نتروجين مجموعة الامين الى مشاركته لمزدوجة الالكترونات غير المشترك :

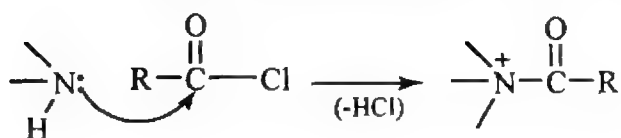
1- يسلك هنا كقاعدة



2- يسلك هنا ككاشف باحث عن النواة في تفاعلات الالكلة

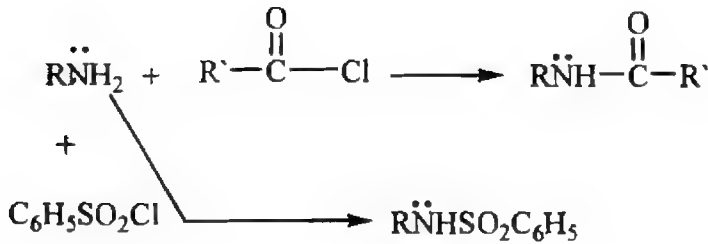


3- يسلك هنا كاشف باحث عن النواة في تفاعلات الاسيلة

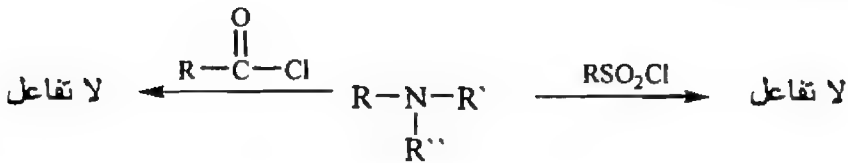


أ- تحويل الامينات الى الاميدات

ان الامونيا تتفاعل مع هاليدات احماض الكربوكسليك والسلفونيك وتتكون الاميدات مع خلال احلال الامين محل الكلوريد (Cl) وبنفس الطريقة تتكون اميدات معوضة من تفاعل الامينات الاولى والثانوية مع كلوريدات الحامض .



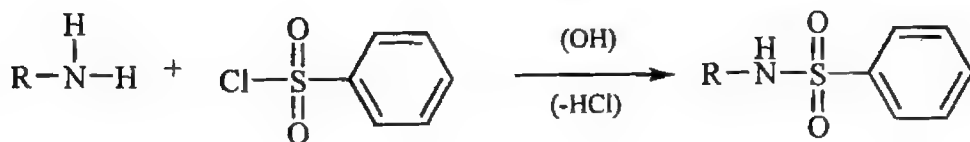
و اما الامينات الثالثية وعلى الرغم من قاعديتها فلا يمكنها ان تتفاعل لعدم استطاعتها فقد بروتون بعد ارتباطها بكاربون مجموعة كاربونيل الاسيل أو بكبريت مجموعة السلفونيك (SO_2^-) . ويبدو هنا ان قاعدية المركب فقط لا يكفي وحدها لحدوث التفاعل ولكن يجب ان يمتلك ذرة هيدروجين مرتبطة بالنترجين ايضا.



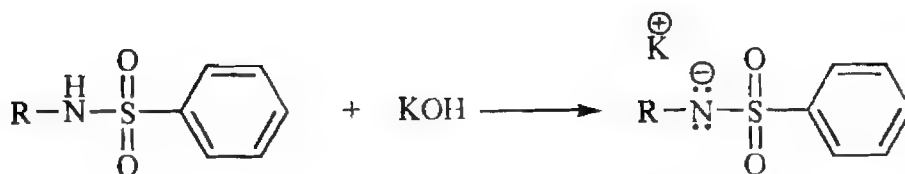
ويستعمل تفاعل الامينات مع كلوريد السلفونيك في تكوين السلفوناميد ككشف كيميائي للتمييز بين الانواع الثلاثة للامينات ويسمى هذا بكشف هنزبرك (Hinsberg test) ويتم الكشف في خطوتين :

ففي الخطوة الاولى يمزج الامين مع كلوريد البنزين سلفونيل (benzenesulfonyl chloride) وبوجود من هيدروكسيد البوتاسيوم ومن ثم وبعد اكتمال التفاعل يحمض المزيج بحامض الهيدروكلوريك . ولكل من

الامين الاولى والثانوى والثالثى تفاعل خاص به وقبل توضيح خطوات التفاعل لكل نوع من الامينات لنتفحص تركيب السلفوناميد الناتج من تفاعل امين اولى مع كلوريد البنزين سلفونيل .



إن ذرة الهيدروجين على نتروجين السلفوناميد الناتج لها صفة حامضية ويتأين السلفوناميد فى محيط قاعدى بسهولة ويستطيع ان يدخل فى تفاعلات حامض - قاعدة مع الهيدروكسيد الفانض مكوناً ملح ذائب فى المحيط المائى القاعدى .

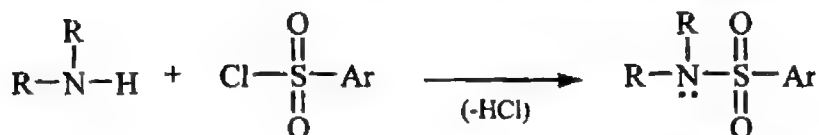


ملح البوتاسيوم ذائب فى الماء

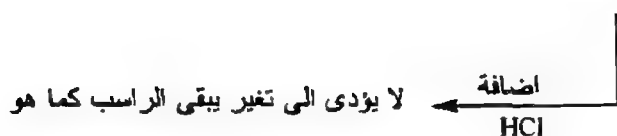
ان سبب حامضية الهيدروجين هنا يعود الى تأثير مجموعة SO_2 الساحبة للالكترونات القوية - ان ذرتى أوكسجين مجموعة SO_2 على سالبية كهربائية من نتروجين السلفوناميد ، لذلك فإن الكترونى الترابط للرابطة $(\text{H}-\text{N})$ تكون أقرب الى النتروجين لان اتجاه الاستقطاب يكون باتجاه ذرتى الاوكسجين مما يجعل ارتباط ذرة الهيدروجين بالنتروجين ضعيفاً ويتأين بصورة تامة فى المحيط القاعدى ويتحول السلفوناميد الى ملح ذائب فى الماء.

وتتفاعل الامينات الثانوية مع كلوريد البنزيل سلفونيل فى محيط قاعدى (هيدروكسيد البوتاسيوم) مكوناً سلفوناميد $\text{N}-\text{C}-\text{N}$ ثنائى التعويض غير الذائب (تكون راسب فى الخطوة الأولى من الكثف) ان السلفوناميد ثنائى

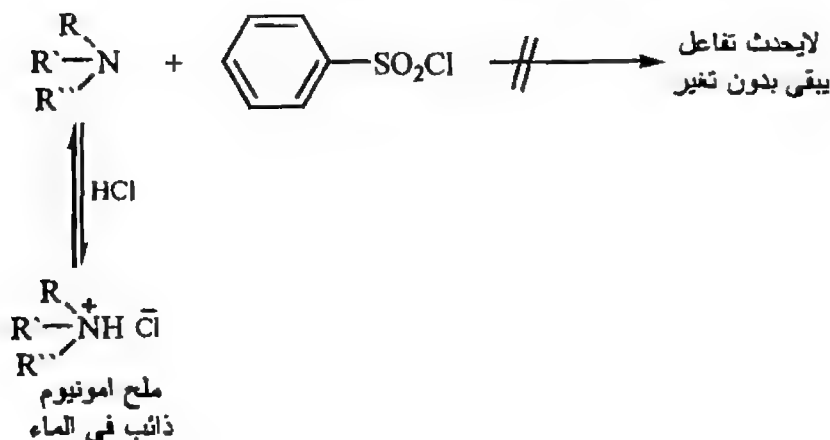
التعويض الناتج لا يذوب في محلول KOH المائي لانه لا يحتوى على ذرة هيدروجين حامضية وتحميض المحلول لا يؤدي الى أى تغيير (الخطوة الثانية من الكشف) حيث يبقى السلفوناميد كما هو



سلفوناميد ثنائي التعويض لا يحتوى على هيدروجين حامض لا يتفاعل مع القاعدة راسب غير ذائب



أما الأمين الثالثي فله قابلية ذوبان ضعيفة في الماء (لا يذوب بالماء لعدم استطاعة الامينات الثالثية على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء). وعند مزجه مع كلوريد البنزين سلفونيل وهيدروكسيد البوتاسيوم لا يحدث أى تغير أى لا يتفاعل . اما اذا حمض المحلول بحامض الهيدروكلوريك فيذوب الأمين الثالثي لتحويله الى ملح الامونيوم .



ب - تفاعلات الامينات مع حامض النتروز (Nitrous acid HNO₂)

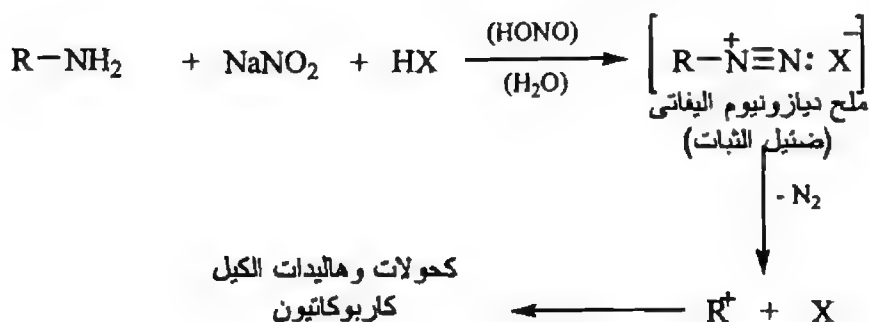
1- تفاعل الامينات الاليفاتية

ان حامض النتروز ضعيف وغير مستقر ويحضر عادة بصورة أنية في مزيج التفاعل وذلك بمعاملة نترت الصوديوم (NaNO₂) مع حامض قوى .



ويتفاعل حامض النتروز مع الامينات الاليفاتية والاروماتية وبطريقة مختلفة . ويمكن الاعتماد على هذا التفاعل في التميز بين الامينات الاولى والثانوية والثالثية .

تتفاعل الامينات الاولى والاليفاتية مع حامض النتروز وتتكون أملاح الرايزونيوم الاليفاتية . وبما أن هذه الاملاح غير مستقرة حتى في الدرجات الحرارة المنخفضة فإنها تتجزأ بصورة تلقائية بفقدانها جزيئة نتروجين وتكون مزيجاً من الالكين والكحول والهاليد عبر تفاعل ايون الكربوكاثيون الناتج الوسطى من مختلف الايونات السالبة :



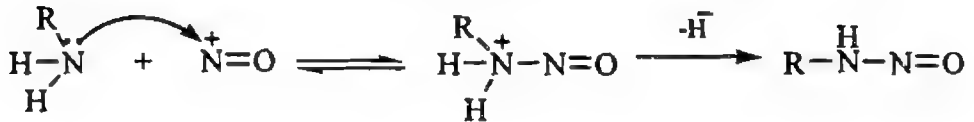
وتتبع ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية :



1- تفاعل حامض النتروز الضعيف مع بروتون .



2- لفظ جزيئة ماء وتكوين ايون نتروزونيوم (Nitrosonium)



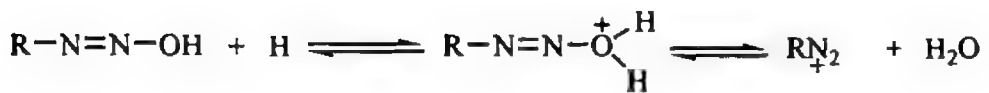
نتروزامين

3- يتفاعل الامين القاعدي مع ايون النتروزونيوم (كاشف باحث عن

النواة) ليعطى مشتق النتروز للأمين الاولى .



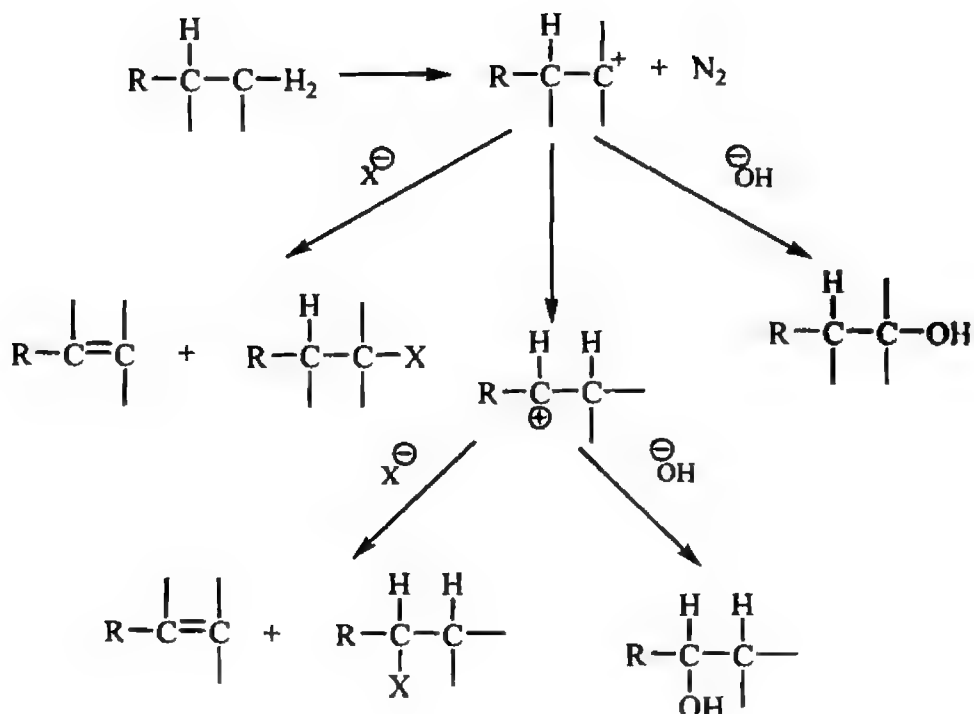
4- توتومرة الجزيئة الى مشتق دايزو



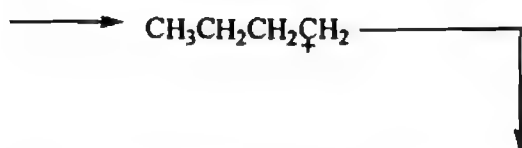
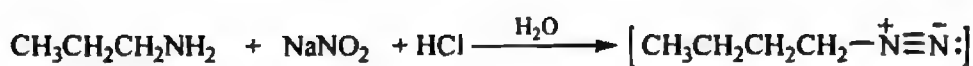
5- بروتنة (Protonation) الناتج من الخطوة ، يؤدي الى تكون

ايون الكيل دايزونيوم . ومن ثم يعاني الايون الموجب التفاعلات

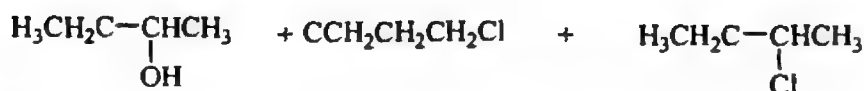
التالية



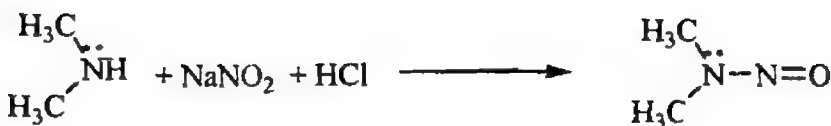
مثال



من وترانس

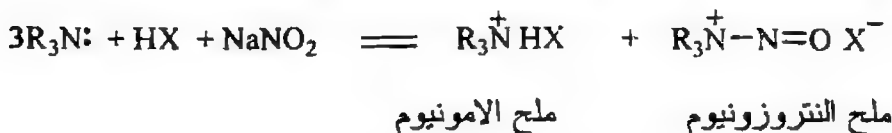


أما تفاعل الامينات الثانوية مع حامض النتروز فينتج N-نيتروز أمين
(N-nitrosamine) حيث تفصل بشكل سائل أصفر من مزيج التفاعل لا
يذوب في حامض HCl .



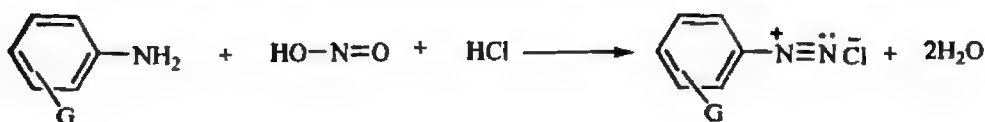
وتشبه خطوات ميكانيكية التفاعل الاولى نفس الخطوات 1 ، 2 ، 3 لتفاعل الامينات الاولى مع حامض النتروز . ولا تحدث بعد ذلك توتومة لان نتروجين مجموعة الامين في النتروزامين لا يحتوى على ذرة هيدروجين لذلك يتوقف التفاعل عند مرحلة تكوين النتروزامين .

أن الامينات الثالثية الالفاتية لا تتفاعل مع حامض النتروز ولكن قد تتفاعل تحت ظروف معينة ويكون الناتج ملح الامونيوم والنتروزونيوم



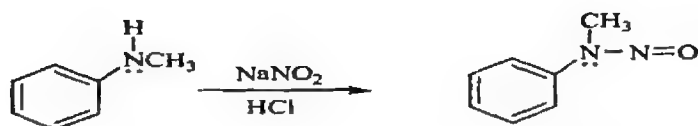
2- تفاعل الامينات الاروماتية

تكون الامينات الاولى الاروماتية بعكس الالفاتية املاح دايزونيوم مستقرة في محاليل مائية وفي درجة صفر -5م . وتعتبر هذه الاملاح مفيدة جدا في تحضير مشتقات المركبات الاروماتية وذلك لسهولة تعويض مجموعة الدايزونيوم بمجاميع فعالة مختلفة تتضمن الهاليدات (F, Br, I, Cl) والنايتريل أو السيانيد (CN) والهيدروكسيل (OH) والهيدروجين (H).



أن G تمثل مجموعة معوضة على حلقة البنزين وارتباطها بهذه الطريقة بالحلقة يدل على احتمال وجود هذه المجموعة في أى من المواقع المتوقعة على حلقة البنزين : أرثو ، بارا أو ميتا .

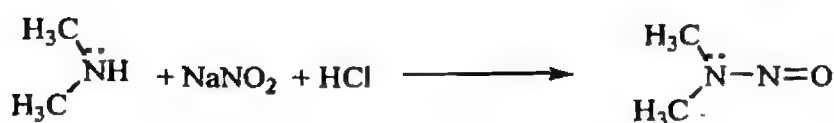
أما الامينات الاروماتية الثانوية فأنها عند تفاعلها مع حامض النتروز تنتج مركبات N- نتروز أمين تماماً مثل الامينات الاليفاتية الثانوية حيث تنفصل من مزيج التفاعل بشكل سائل زيتي أصفر لا يذوب في حامض HCl.



N-نتروزو-N-مethyl aniline

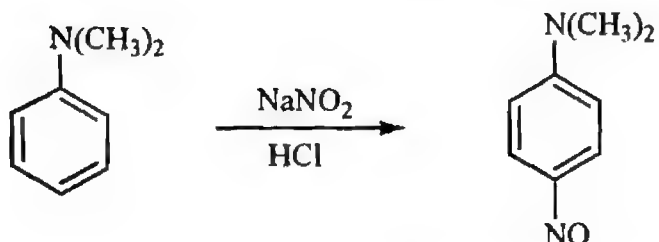
لقد ثبت ان لمركبات N-نتروز أمين علاقة ببعض امراض السرطان وتعتبر من المواد المولدة للسرطان الفعالة . ويتوقع وجود مثل هذه المركبات في اللحوم المعاملة مع نترات الصوديوم حيث يضاف الى اللحوم المحفوظة المعلبة مثل لحم البقر والمحفوظة مثل السجق والبسطرة) لمنع نمو البكتريا . وكذلك، للمحافظة على اللون الطبيعي الاحمر من التحول الى اللون البنى . ويؤدى تأثير الحرارة أو وجود الأحماض الى تفاعل نترات الصوديوم مع مجاميع الامين الموجودة في بروتينات اللحوم منتجة بذلك مركبات N-نتروز أمين .

لقد تحقق ايضا في الالونة الاخيرة من وجود مركبات N-نتروز أمين في دخان السجائر. وقد اوضحت الدراسات فى هذا المجال ان الكمية المستنشقة من N-نتروز ثنائى ميثيل أمين من قبل مدخن لعبة سجائر واحدة (عشرون سيجارة) يعادل 0.8 مايكرو جرام ويمكن توضيح تكون هذا المركب بالمعادلة التالية :



N-نتروزو ميثيل أمين

تتفاعل الامينات الثالثية مع حامض النتروز لتكون مركبات C-نتروز الاروماتية ويحدث ذلك من خلال تفاعل التعويض لموقع البارام من الحلقة الاروماتية وهى مركبات تذوب فى حامض HCl معطية لونا برتقالى ولكنها عند اضافة القاعدة يتحول لونها الى اخضر .



بارا نيتروز N-N ثنائى مثيل انيلين

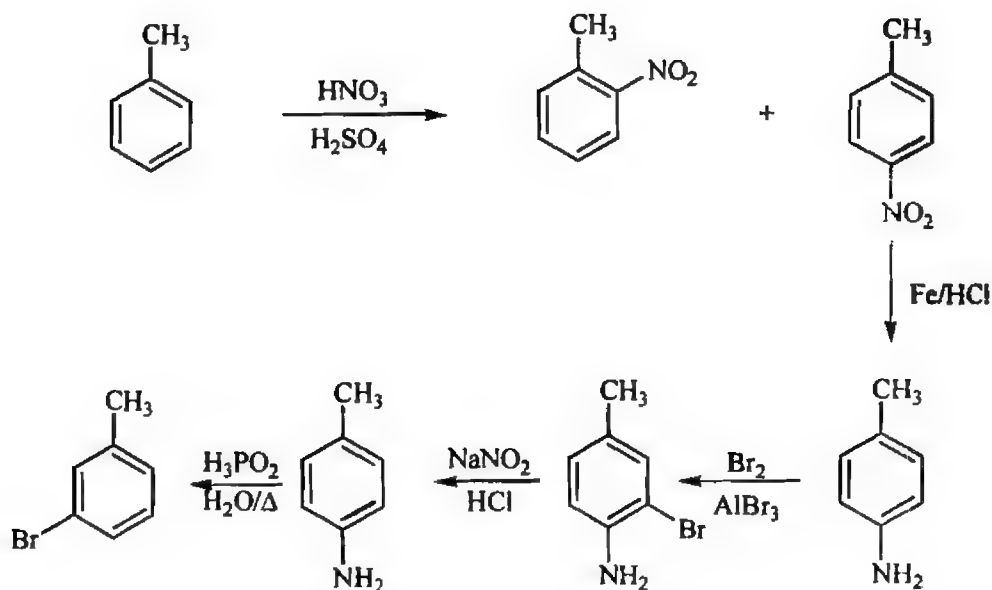
ج- تفاعلات التعويض لاملاح الدينرونيوم

ان املاح الدايزونيوم الاروماتية تعتبر نواتج وسيطة مهمة لتحضير مركبات اروماتية مختلفة وتستخدم أملاح الدينرونيوم فى تحضير العديد من المركبات مثل البنزين - الفينول - هاليدات البنزين والنيتروبنزين ومركبات أخرى عديدة .

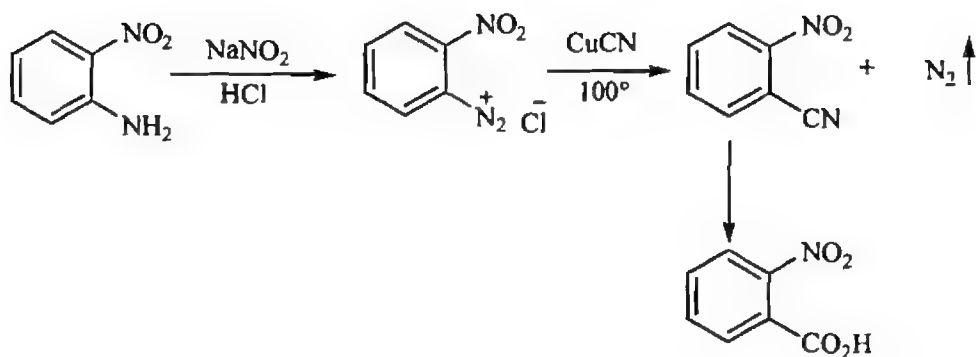
1- تفاعل ساندماير (Sandmyer) احلال Br أو Cl أو سانيده محل

مجموعة الدايزونيوم

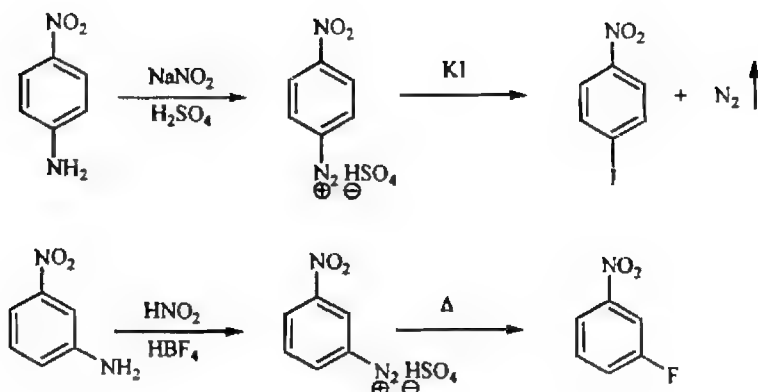
يمكن احلال الكلور أو البروم أو السيانيده (CN-) محل مجموعة الدايزونيوم مع كلوريد أو سيانيد النحاسوز وتسمى هذه التفاعلات نسبة الى العالم ساندماير . لناخذ مثلاً يظهر لنا أهمية هذه التفاعلات . ان محاولة الحصول على ميتا بروموتولوين (7) عن طريق التفاعل الباحث عن الالكترونات المباشر تكون مستحيلة . لأن كلتا المجموعتين المثل والبروميد موجّهتان نحو البارام والارثو . ويمكن الاستفادة فى مثل هذه الحالات من املاح الدايزونيوم - تفاعل ساندماير للحصول على ميتا بروموتولوين .



وتطبيق اخر لتفاعل ساندماير هو تحضير الاحماض الكربوكسيلية الاروماتية

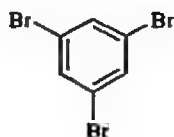


ويستعمل في احلال اليود محل مجموعة الدايزونيوم يوديد البوتاسيوم. أما في حالة احلال الفلور فيستعمل حامض فلوروبوريك (HBF_4) في تحضير الدايزونيوم اولا و ثم يسخن الملح حيث يتحلل بالحرارة الى مشتق الفلور .

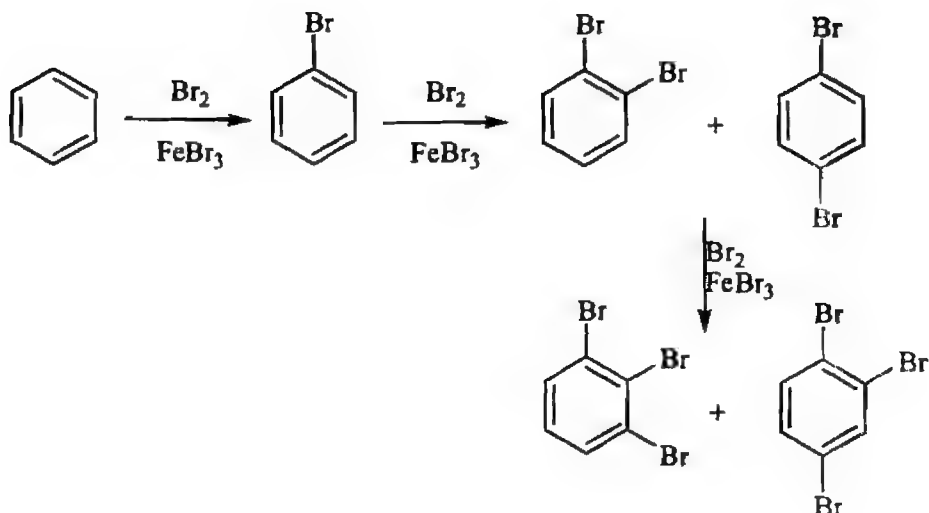


احلال ذرة هيدروجين - لفظ مجموعة الامين

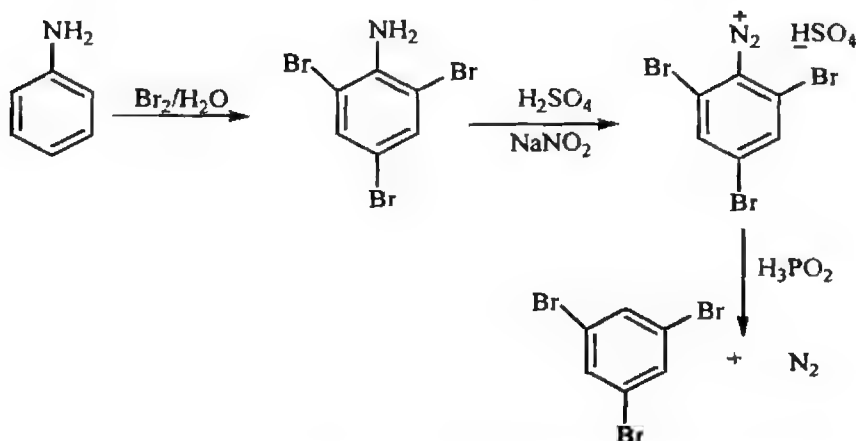
تستعمل غالباً مجموعة الامين لزيادة فعالية جزيئة مركب اروماتى فى الموقع المراد حدوث التفاعل فيه . وبعد الاستفادة من مجموعة الامين لهذا الغرض يمكن ازلتها عن طريق تفاعل الديازوتية (diazitation) اولا ومن ثم يعامل ملح الدايزونيوم الناتج مع محلول مائى لحامض هاييوسفوروز (H_2PO_2) . ويوضح المثال التالى كيفية الاستفادة من هذا التفاعل فى تحضير مشتقات اروماتية صعبة التحضير بطرق اخرى كما فى تحضير 1،3،5-ثلاثى بروموبنزين .



ان الهلجنة المباشرة بالبروم للبنزين لا تؤدى الى المركب المطلوب . وكما نعلم ان لمجموعة البروم موجهة نحو البار- الارثو لذلك فان الناتجين الرئيسيين لتفاعل الهلجنة المتعاقبة هما (11) و (12) وان أيضاً من هذين المركبين لا يطابق (15) .

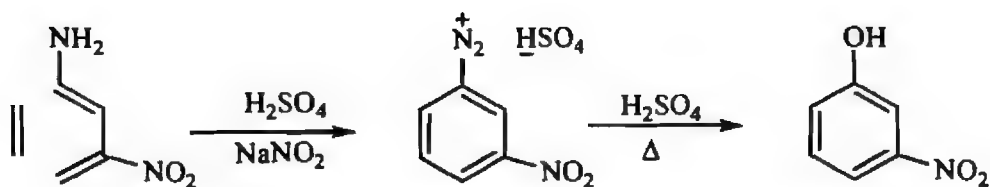


الا اننا لو بدأنا من الانلبن حيث مجموعة الامين موجهة نحو الارثو -
البارا! وفي نفس الوقت أنها مجموعة تزيد فعالية الحلقة يمكن عند ذلك
الحصول على (15) حسب خطوات التفاعل التالية



3- احلال (تعويض) مجموعة هيدروكسيل (OH)

تعويض مجموعة الدايزونيوم بمجموعة (OH) بمجرد التسخين بالماء
المحمض . وتعد هذه الطريقة من الطرق السهلة والمهمة في تحضير
الفينولات المعوضة وهي طريقة بسيطة التطبيق وسهلة



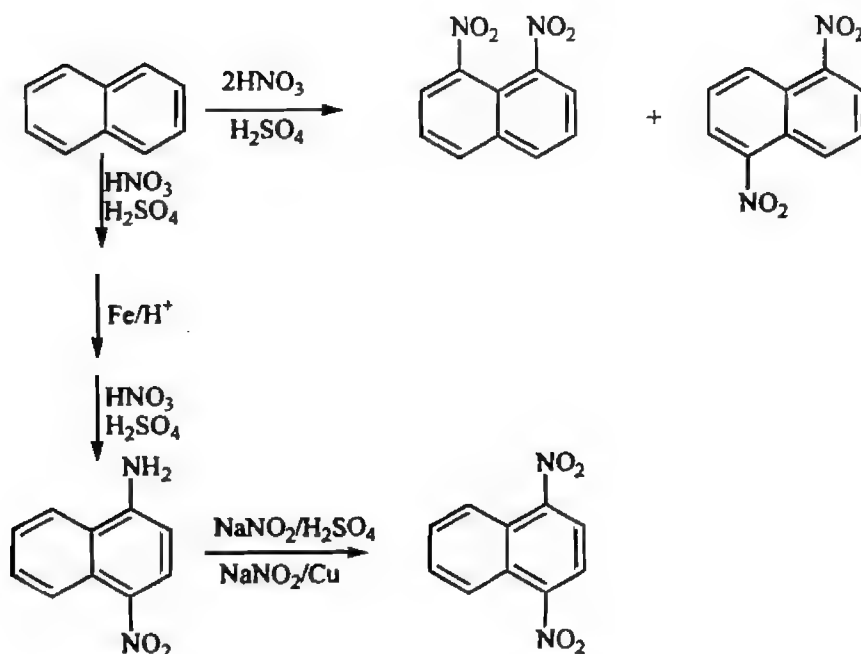
ويستعمل حامض الكبريتيك لتحضير ملح الدايزونيوم لان ايون

HSO_4^- منافس باحث عن النواة ضعيف للماء في تفاعلات التعويض .

4- احلال مجموعة NO_2 (نترو)

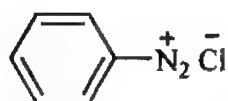
من الناحية التطبيقية نجد ان التفاعلات الانتقائية في احيان عديدة اكثر عملية اتباع تفاعلات التعويض المباشرة . ويلاحظ من التفاعل انهاء ان تفاعل النيترة المباشرة للنفثالين لا يؤدي الى (16) (المسار - أ) ولكن تفاعلات التدرج الانتقائية (المسار - ب) تؤدي الى (16) دون تكون اية مركبات

عرضية



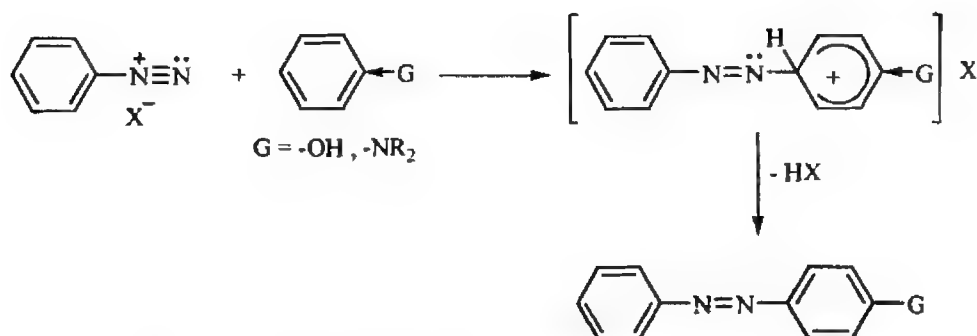
5- تفاعلات الازدواج (coupling) لاملاح الدايزونيوم

لنلقى نظرة على تركيب ملح الدايزونيوم حيث يتكون من ايون سالب
(فى هذا المثال الكلوريد لاننا استعملنا HCl لتحضير الملح) وايون
الدايزونيوم الموجب



وتعتبر ايونات الدايزونيوم من الايونات الباحثة عن الالكترونات
الضعيفة لكنها تتفاعل مع المركبات الاروماتية الحاوية على مجموعة واهبة
للاكترونات قوية مثل الهيدوكسيل أو ثنائى الكيل امين ($\text{R}_2\text{N}-$)

وتنتج مركبات الازو (azo-compounds) ويسمى تفاعل التعويض
الباحث عن الالكترونات فى هذه الحالة يتفاعل ازدواج الازو (azo-
coupling).

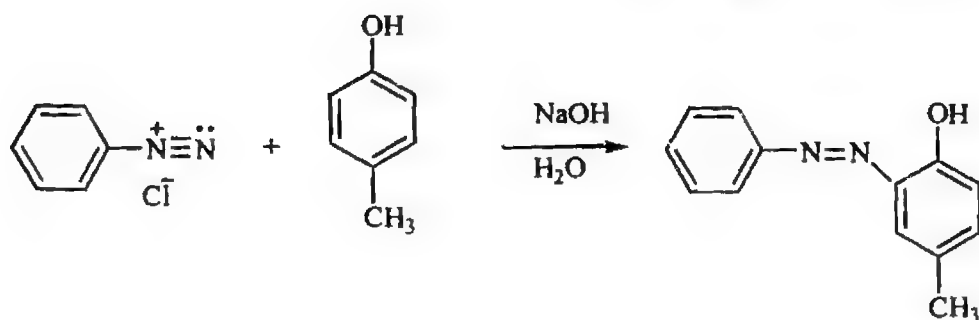


وتؤثر طبيعة المحاليل التى تتم فيها تفاعلات الازدواج على سير
التفاعل . ان المحلول القاعدى الضعيف يودى مثلاً الى ان تصبح الفينولات
بشكل ايون الفينوكسيد . ويساعد هذا التأين الى زيادة سرعة التفاعل لكن
المحلول القاعدى القوى يودى الى معادلة ايونات القاعدة السالبة (الهيدروكسيد
مثلاً) لايونات الدايزونيوم السالبة ($\text{ArN}=\text{N}-\text{OH}^-$) بدلاً من تفاعلها مع

الفينولات . أما الامينات فانها تتفاعل مع ملح الدايزونيوم فى محيط حامضى ضعيف (pH 5 -7) ولكنها فى المحيط الحامضى القوى تتحول الى املاح الامونيوم مما يضعف تفاعلها مع ملح الدايزونيوم .

ويتم تفاعل الازدواج فى الموقع بارا من الجزيئة فيما لو كان خالياً أى لا يحتوى على مجموعة معوضة .

وفى حالة احتواء الموقع بارا على مجموعة معوضة فإن تفاعل الازدواج يتم فى الموقع أورثو .



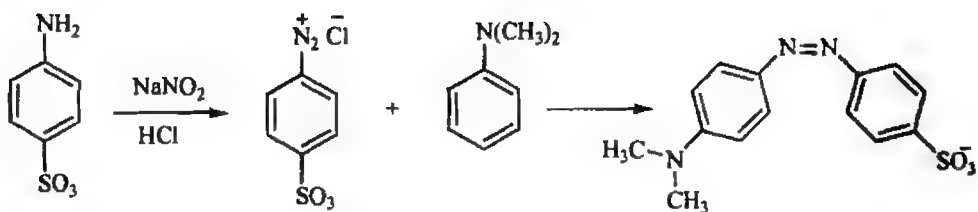
الموقع بارا محتل

يحدث التفاعل فى الموقع

أورثو للمجموعة الفعالة (OH)

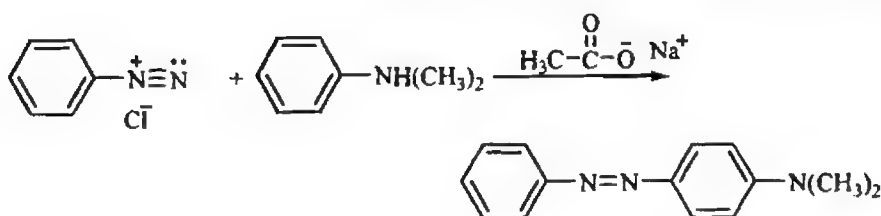
وتكمن الاهمية التجارية لهذا التفاعل فى امكانية تحضير الاصباغ والمواد الملونة الاخرى . ومعظم الاصباغ المحضرة تحتوى على مجاميع تساعد على اذابتها فى الماء (SO_3Na) ويساعد ايضاً على ارتباطها بالمجاميع القطبية على سطح الالياف النسيجية .

والكثير من مركبات الازو تستعمل كدلائل فى تفاعلات التعادل ومن هذه المركبات المثل البرتقالى (methyl orange) .



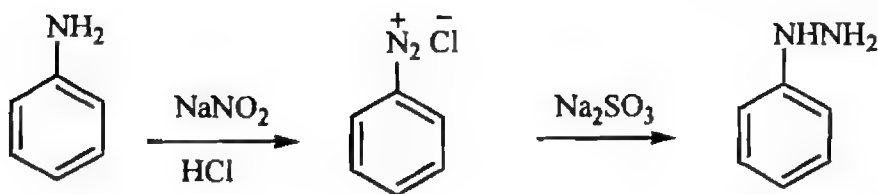
المثيل البرتقالي

وتستعمل بعض هذه الاصباغ في الصناعات الغذائية ومن هذه الاصباغ "صفار الزبدة" (Butter yellow).



6- اختزال مجموعة الدايزونيوم

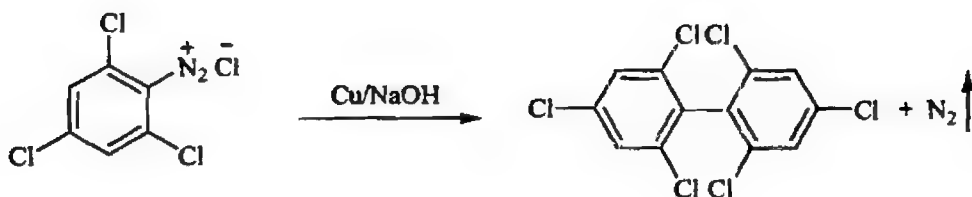
يمكن اختزال الدايزونيوم بواسطة كبريتيت الصوديوم الى الهيدرازين الاروماتي بمنتوج عال



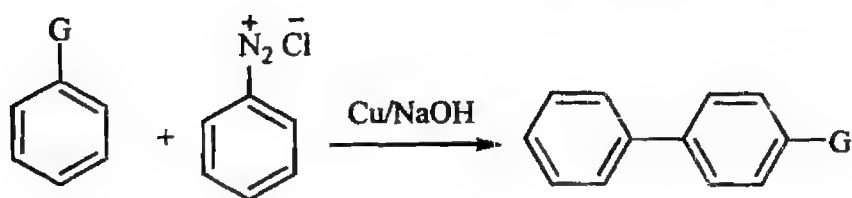
فنيل هيدرازين

7- احلال مجموعة فنيل او اريل

تتكون مركبات ثنائية الفنيل (biphenyl) المتناظرة من تسخين ملح الدايزونيوم مع مسحوق النحاس



وعند تسخين مركب بنزين معوض مع ملح الدايزونيوم وبوجود النحاس في محلول قاعدي نحصل على مركبات ثنائية الفنيل معوضة في موقع الباراً مع لفظ جزيئة نيتروجين .

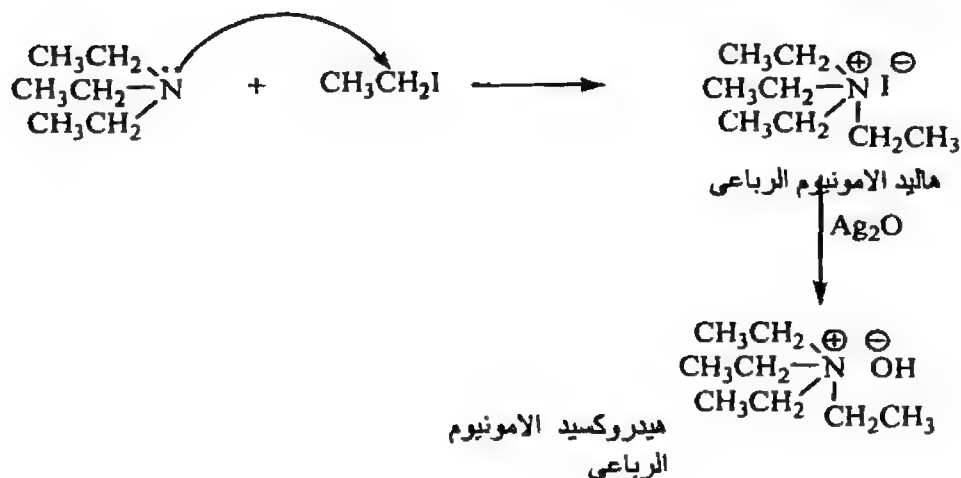


مركبات ثنائي الفنيل غير

متناظرة (G = مجموعة معوضة)

تجزأ هيدروكسيدات الامونيوم الرباعي (حذف - هوفمان)

عند معاملة الامينات الثلاثية مع هاليد الكيل نحصل على هاليد الامونيوم الرباعي المقابل . ويمكن تحويل هذه الاملاح الى هيدروكسيداتهما بواسطة اوكسيد الفضة الرطب .



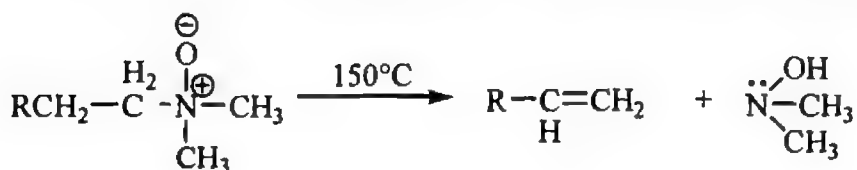
ان تسخين هيدروكسيد الامونيوم الرباعي يؤدي الى تكون الاوليفين والامين الثالثي ويسمى هذا التفاعل ب حذف هوفمان (Hoffmann elimination). ويتم التفاعل عن طريق مهاجمة أيون الهيدروكسيد للهيدروجين بيتا (β) بالنسبة للنتروجين .



ويتضح من المعادلة اعلاه ان وجود ذرة هيدروجين β ضرورية لحدوث تفاعل الحذف - β .

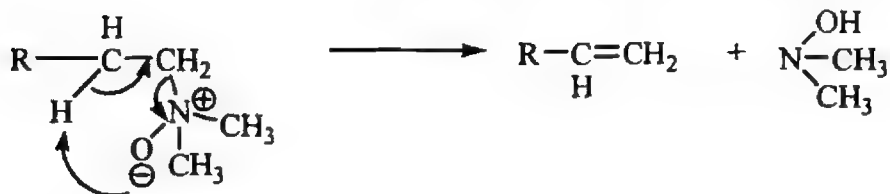
تفاعل حذف كوب Coupe elimination

تدخل اكاسيد الامينات الثالثية تفاعلات الحذف حيث يكون الناتج - الكين وثنائي الكيل هيدروكسيل امين ويسمى هذا التفاعل ب حذف - كوب .

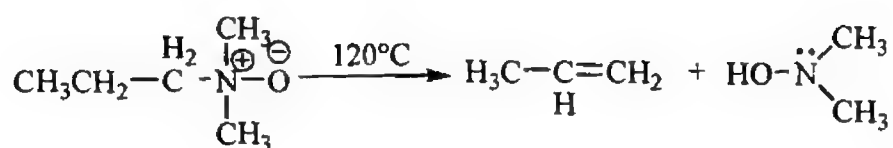
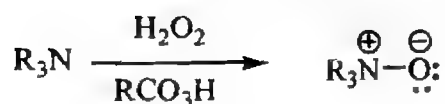


مثيل هيدروكسيل امين

ويتم تفاعل حذف - كوب خلال حالة وسطية حلقية وذلك يكون حذف ال H, (CH₃)₂NO, من نفس الجانب (الحذف سين) .

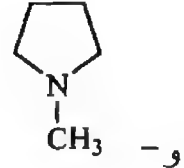
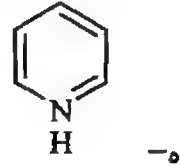
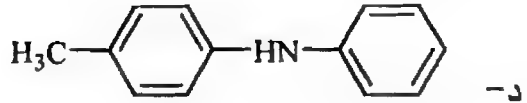
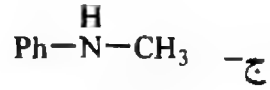
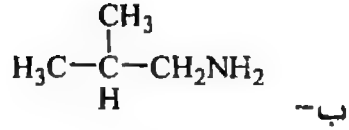
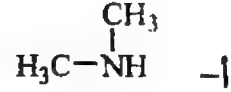


ويمكن الحصول على اكاسيد الامينات الثالثة بسهولة وذلك
بواسطة معاملتها مع بروكسيد الهيدروجين أو أحماض البيروكسي



الأسئلة

1- صنف الأمينات التالية الى اولية وثانوية وثالثية



2- اشرح طريقة توضيح بها فصل سايكلو هكسيل أمين عن سايكلو هكسان

مستعملا حامض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم واثير .

3- يغلى اثيل امين فى درجة حرارة أعلى من ثنائى مثيل امين وكذلك

فإن بيوتيل أمين يغلى فى درجة حرارة اعلى من ثنائى مثيل امين ،
علل ذلك .

4- اكتب معادلات التحول الكيميائية التالية :

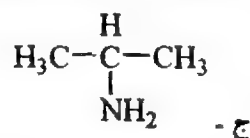
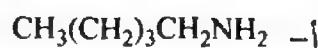
ا- ميثان الى ميثيل أمين

ب- بنزين الى انلين

ج- مثيل أمين الى ثلاثى مثيل أمين

د- ميثان الى بروميد الامونيوم رباعى المثل

5- حضر الامينات التالية عن طريق الاختزال الامينى



6- وضح كيف يمكنك استعمال تفاعل الاختزال والتعويض فى التوصل

الى النواتج المبينة آزاء المواد الأولية التالية :

أ- حامض البنزويك (N-بنزيل-N-اثيل أمين)

ب- 1-بروموبنتان (هكسيل أمين)

ج- 2-بيوتان (مثيل بروبييل أمين)

د- حامض البروبيونيك (ثلاثى بروبييل أمين)

7- اكبت معادلات توضح فهيا كيف يمكنك فصل مزيج من مثيل امين

وثنائى مثيل امين وثلاثى مثيل امين بواسطة تفاعل هنزبرنج

8- كيف يمكنك تحويل 4،6،2-ثلاثى برومو انيلين الى كل من المركبات

التالية

أ- 1،3،5- ثلاثى برومو بنزين

ب- 4،6،2-ثلاثى برومو فينول

ج- 2،6،4-ثلاثى برومو فلورو بنزين

د- 2،6،4-ثلاثى برومو كلوروبنزين

ه- 2،6،4-ثلاثى برومو حامض البنزويك

و- 2،6،4-ثلاثى برومو *بنزين

9- اكتب كشفا كيميائيا بسيطاً يمكن بواسطته التميز بين كل من

أ- بنزين امين وبنزاميد

ب- بريدين والبنزين

ج- ثلاثى اثيل امين وثنائى اثيل امين

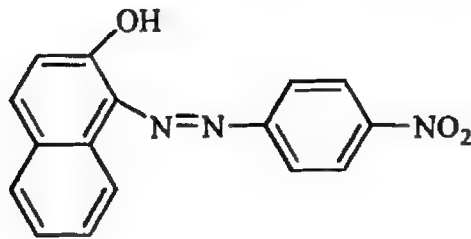
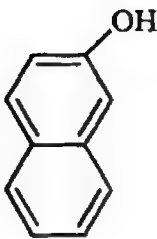
د- كلوريد ثلاثى بروبيلى الامونيوم وكلوريد رباعى بروبيلى الامونيوم

ه- سايكلو هكسيل امين واثيلين

و- سايكلو هكسيل امين وبريدين

10- يمكن تحضير الصيغة بارا - زد (para-Z) من بارا نيترو انيلين و

نافثول اكتب معادلات التحضير هذه



الباب الحادى عشر الكربوهيدرات

الباب الحادي عشر

" الكربوهيدرات "

" Carbohydrates "

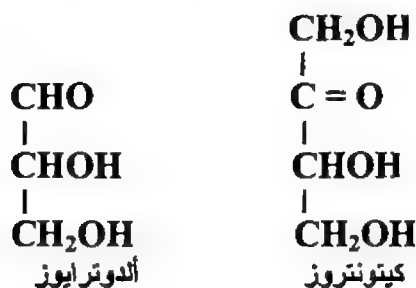
الكربوهيدرات هي مجموعة من المركبات العضوية الطبيعية واسعة الانتشار خاصة في المملكة النباتية ولها الصيغة العامة $C_x(H_2O)_y$. وتعرف الكربوهيدرات في الوقت الحاضر بأنها مركبات تحتوي علي مجاميع هيدروكسيل متعددة إضافة إلي مجموعة كربونيل بشكل كيتون أو ألدهايد أو مركبات تتحلل مائياً إلي مركبات أبسط لها عدة مجاميع هيدروكسيل ومجموعة كربونيل .

وبناءً علي هذا التعريف فإن أبسط أنواع الكربوهيدرات التي لا تتحلل مائياً إلي جزيئات أصغر تسمى بالسكريات الأحادية (mono Saccharides) . وجزيئات الكربوهيدرات التي تنتج جزيئتين من سكر أحادي عند تحللها المائي تسمى بالسكريات الثنائية (disaccharides) . وهكذا فإن تلك التي تنتج ثلاث جزيئات أحادية تسمى بالسكريات الثلاثية (trisaccharides) . ان الكربوهيدرات التي تنتج عند تحللها من اثنين إلي عشرة جزيئات من سكريات أحادية تسمى بالسكريات قليلة الجزيئات (Oligosaccharides) والسكريات التي تنتج أكثر من عشرة جزيئات أحادية فإنها تسمى بالسكريات المتعددة (Polysaccharides) .

تسمية السكريات الأحادية وتصنيفها :

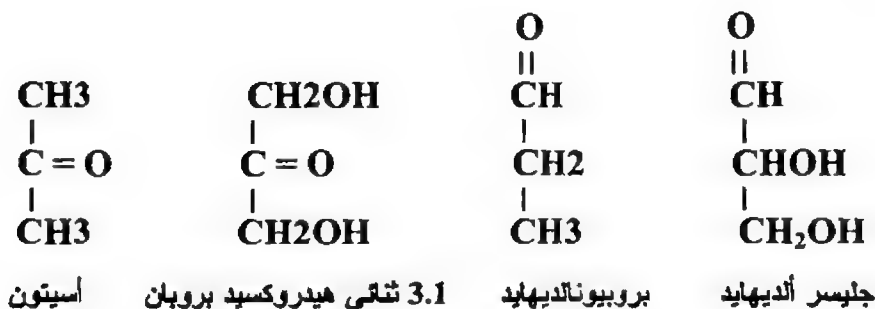
تنتهي أسماء السكريات الأحادية بـ المقطع أوز (ose) وتسمى السكريات التي تحتوي علي مجموعة ألدهايد بـ ألدوز (aldose) . والسكريات التي تحتوي علي مجموعة كيتون بـ الكيتوز (Ketose) . وتصنف السكريات إلي مجاميع حسب عدد ذرات الكربون في الجزيئة . فالسكريات الأحادية التي تحتوي علي ثلاث ذرات كربون ومجموعة ألدهايد تسمى بـ ألدوترايوز (aldotriose) . والسكر الأحادي

الذي يحتوي علي أربعة ذرات كربون ومجموعة كيتون — كيتوننتروز (Ketotetrose) .

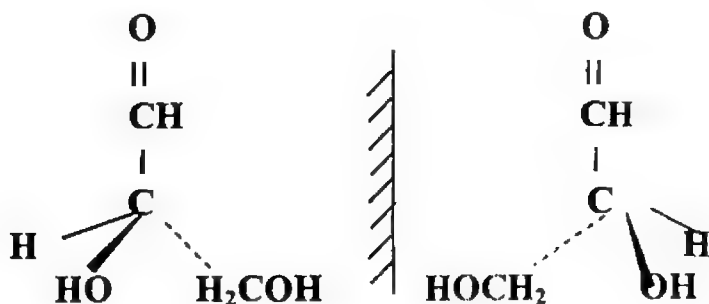


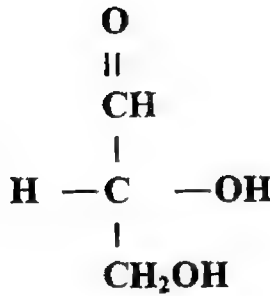
السكريات الأحادية (D) و (L) :-

وحسب التعريف السابق فإن أبسط أنواع السكريات الأحادية (تحتوي علي أكثر من مجموعة هيدروكسيل واحدة وعلي مجموعة كربونيل) هما جلسرالدهايد (2 ، 3 - ثنائي هيدروكسيد بروبيونالدهايد) و 1 ، 3 - ثنائي هيدروكسي - 2 - بروبانون (1 ، 3 - ثنائي هيدروكسي أسيتون) .



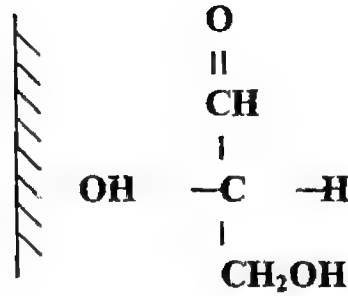
ان ذرة الكربون الثانية المعلمة بنجمة في جزيئة الجلسرالدهيد هي ذرة كربون غير متناظرة لذلك فإن هذه الجزيئة لها التوزيعان الفراغيان المطلقان التاليان :





(ح)

D - (+) جليسر ألدهايد
 - (+) جليسر ألدهايد

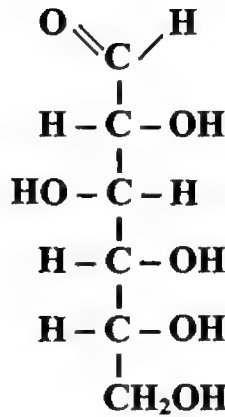


(ز)

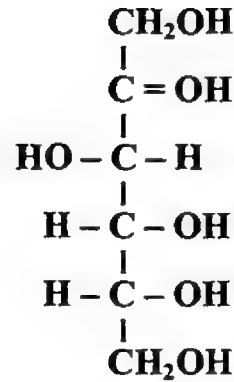
L - (-) جليسر ألدهايد
 أو S - (-) جليسر ألدهايد

ان وضع إشارة (+) في بدء الاسم يعني ان الشكل الضوئي جليسر ألدهايد يدير الضوء المستقطب نحو اليمين (D) (Dextrorotaty) ، ووجود إشارة (-) بالآخر يعني تدويره للضوء المستقطب نحو اليسار (L) (Levorotary) . وعند وصف الشكل الفراغي المطلق لذرة الكربون غير المتناظرة يطبق نظام (R) و (S) . (.) فالاسم الكامل يكون : R - (+) - جليسر ألدهايد و S - (-) - جليسر ألدهايد .

ولكن قبل معرفتنا بنظام (R) و (S) فإن نظاماً آخر كان سائداً في توضيح الكيمياء الفراغية ، وحسب هذا النظام فإن (+) - جليسر ألدهايد يعرف بـ D - (+) - جليسر ألدهايد وان (-) - جليسر ألدهايد يعرف بـ L - (-) - جليسر ألدهايد . وقد استعمل هذان التركيبان كمرجع في تسمية جميع السكريات الأحادية . ان السكريات الأحادية التي تكون فيها ذرة الكربون غير المتناظرة البعيدة عن مجموعة الكربونيل لها نفس التوزيع الفراغي لـ D - (+) - جليسر ألدهايد - تعرف بـ سكريات العائلة - D . والسكريات الأحادية التي تكون فيها نفس التوزيع الفراغي لـ L - (-) - جليسر ألدهايد تعرف بسكر - L . ليس اتسمية السكريات بـ (D) و (L) علاقة باتجاه الدوران الضوئي تماماً مثل تسميتها بـ (R) و (S) . لذا فإن سكر الجلوكوز الطبيعي يسمى بـ D - (+) - جلوكوز وسكر الفركتوز بـ D - (-) - فركتوز :



D - (+) - جلوكوز



D - (-) - فركتوز

ويلاحظ من السكريين أعلاه أنهما يحتويان علي أكثر من ذرة كربون غير متناظرة .
 ان عدد الأشباه الجزيئية (الأيزومرات) المتوقعة لمثل هذه المركبات هو 2^n حيث n
 هو عدد المراكز غير المتناظرة في الجزيئة .

ونستنتج من ذلك ان أبسط المركبات السكرية - الدونترايوز ، حيث يحتوي علي مركز
 غير متناظر واحد .

يكون عدد الأيزومرات $2^1 = 2$. وهكذا يكون لـ - الدونترايوز أربعة أشباه ولـ -
 الدوبنتوز ثمانية ولـ - الدوهكسوز ستة عشر . ان نصف هذا العدد ينتمي الي العائلة
 (D) والنصف الآخر الي العائلة (L) .

الصيغة التركيبية والشكل الحلقي :

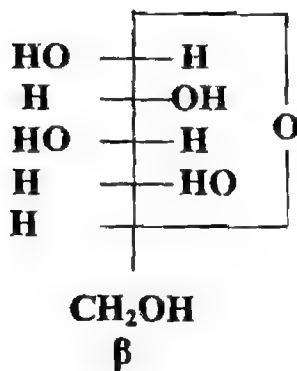
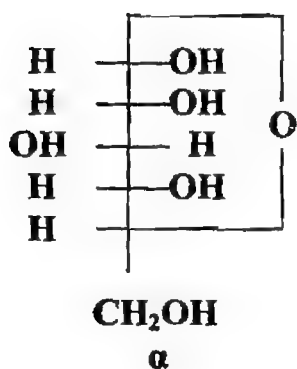
سوف نأخذ D - (+) - جلوكوز كمثال لتوضيح الطرق المختلفة في كتابة
 الصيغة التركيبية للسكريات الأحادية .

لقد قدم العالم فشر (Fischer) الصيغة المتقاطعة (-1) لـ D - (+) - جلوكوز
 وتسمى الصيغ من هذا النوع بمساقط فشر . في هذه الصيغ فإن الروابط الأفقية تكون
 متجهة من سطح الصفحة باتجاه القارئ الي الخارج والروابط العمودية تكون متجهة
 الي خلف سطح الصفحة .

وعلى الرغم من أن كثيراً من خواص D - (+) - جلوكوز يمكن تفسيرها بالصيغة التركيبية المفتوحة (1 ، 2 ، 3) ، لكن من جهة أخرى تتوفر أدلة كثيرة توضح أن التركيب المفتوح يوجد في المحلول في حالة توازن مع تركيبين حقيقيين . ان هذين الشكلين الحقلين للجلوكوز هما في الحقيقة همي الأسيان تكوناً عن طريق تفاعل ضمن الجزيئة بين مجموعة هيدروكسيل الكربون - 5 ومجموعة الألدهايد .

وكما يلاحظ أن احتمال مهاجمة مجموعة الهيدروكسيل لمجموعة كربونيل الألدهايد يكون إما من الأعلى أو من الأسفل ويؤدي ذلك الي خلق مركز غير متناظر جديد في ذرة الكربون - 1 . مما يوضح وجود الشكلين الحقلين . وهذان الشكلان الحقلين هما شبهان فراغيان يختلفان فقط في التوزيع الفراغي لذرة الكربون - 1 . وتسمى الأشباه من هذا النوع بالأنومترات (anomers) . وتسمى ذرة الكربون - 1 بذرة الكربون الأنومرية (anomeric) ويطلق علي الأنومرين بـ α - أنومر و β - أنومر حسب موقع مجموعة الهيدروكسيل علي ذرة الكربون - 1 : يكون الهيدروكسيل متجهاً الي الأسفل في الشكل الحلقي لأنومر - α ويكون متجهاً الي الأعلى للأنومر - β .

ويسمى الشكلان الحقلين للجلوكوز بصيغ هاورث Hawarth نسبة الي العالم هاورث الذي اقترح وجود الجلوكوز بالشكل الحلقي السداسي .



ويطلق علي الحلقة السداسية للسكر الأحادية بالبايرونوز Pyranose وهذا الاسم مشتق من ذي حلقة سداسية غير متجانسة يحتوي علي الأكسجين يسمى بالبايرلن

Pyran ولتشابه الشكلين الحلقيين تسمى السكريات ذات الحلقة السادسة بـ بايرن وز (يضاف [وز] بعد اسم الحلقة للدلالة علي أن المركب سكر حلقي) . وتوجد السكريات في الطبيعة أيضاً بشكل حلقة خماسية تسمى السكريات الحلقية في هذه الحالة بـ فيورانوز (Furanose) نسبة الي الفيوران المركب ذا الحلقة الخماسية غير المتجانسة .

تفاعلات السكريات الأحادية :

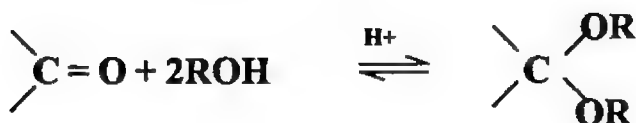
ان جزيئة السكر الأحادي تحتوي علي مجاميع هيدروكسيل متعددة ومجموعة كربونيل ، أما بشكل ألديهيد أو كيتون . لذلك نتوقع أن تتبع السكريات التفاعلات المعروفة للكحولات وكذلك لمركبات الكربونيل . ان تكون الهيمي اسيتال والجلايكوسيد ما هي الا تفاعلات الألديهيدات مع الكحولات .

أ- تكوين الأثيرات :-

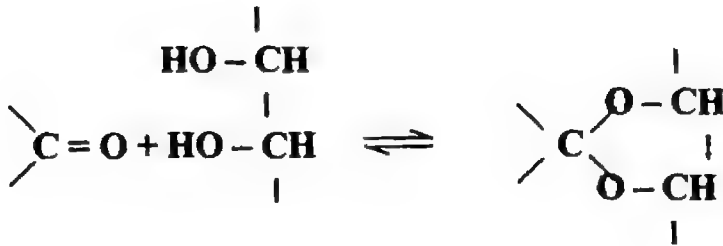
يمكن تحويل مجاميع الهيدروكسيل الأخرى في جزيئة السكر الأحادي الي اثيرات . وذلك باتباع طريقة وليامسون في تحضير الأثيرات . إن معاملة السكر الجلايكوسيدي مع محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم وكبريتات ثنائي الميثيل أو باستعمال أكسيد الفضة مع يوديد الميثيل يتكون اثير الميثيل للسكر .

ب- تكوين الأسيتالات والكيتالات الحلقية : -

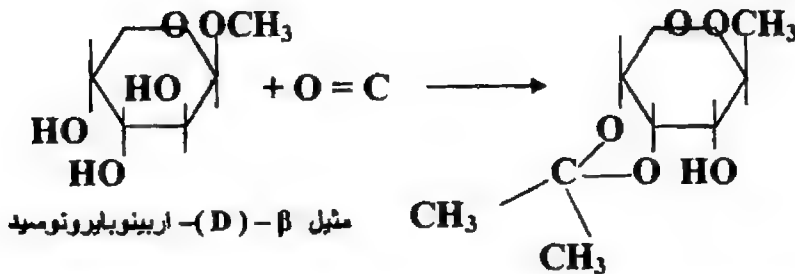
وجدنا عند دراستنا للألدهيدات والكيتونات ان تفاعلها مع جزيئتي كحول يعطي أسيتالات أو كيتالات



فإذا استعملنا مركب يحتوي علي مجموعتين هيدروكسيل (دايلول Diol) بدلاً من جزيئتي كحول فإننا سوف نحصل علي أسيطات أو كيتالات حلقية .



وبما ان السكريات هي مركبات متعددة الهيدروكسيل فإننا نتوقع أيضاً أن تتفاعل مع الألكدهيدات والكيتونات بنفس الطريقة . الا أن سرعة هذه التفاعلات ونوع الناتج محدد بموقع مجاميع الهيدروكسيل ونوع مركب الكربونيك . فالكيتونات ، الأستيون مثلاً ، تفضل تكوين كيتالات ذات حلقة خماسية مع السكريات .



كيتال حلقة خماسية (تفضل ان تكون مجموعتي الهيدروكسيل في سس لبعضها)

أما الألكدهيدات ، الفورمالديهايد أو البنزالديهايد مثلاً ، فإنها تنتج أسيطات ذات حلقة سداسية .

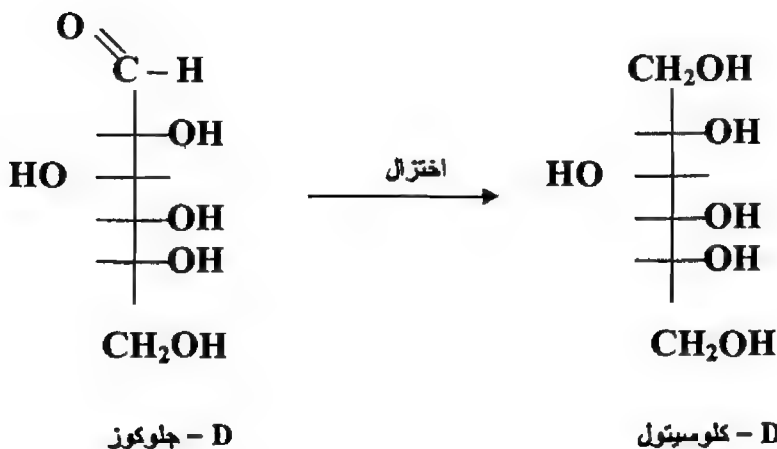
جـ- تكوين الأسترات :-

تتفاعل مجاميع الهيدروكسيل للسكريات الأحادية مع مشتقات الأحماض الكربوكسيلية تحت نفس الظروف المستعملة لتفاعلات الأسترة بين الكحولات وهذه المشتقات حيث يتفاعل السكر مع أنهايديراد الخليك (الأسيتيك) بوجود البريديين

Pyridene كعامل محفز ونحصل علي الأسيتات ، حيث بمعاملة الجلوكوز مع أنهايديد الخليك نحصل علي أسيتات الجلوكوز .

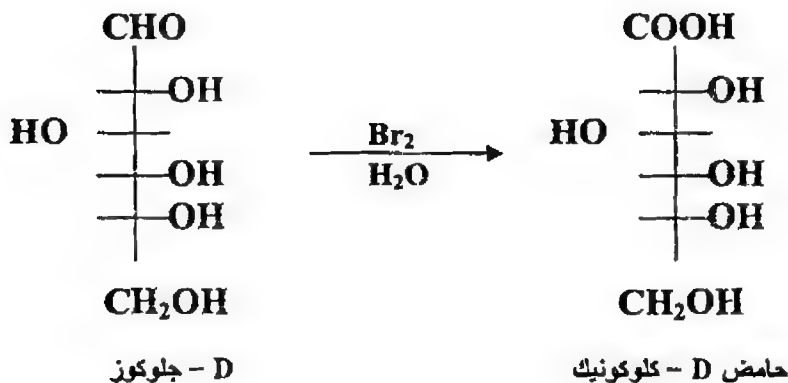
د- اختزال مجموعة الكربونيل :-

يمكن اختزال مجموعة الكربونيل في السكريات الأحادية وتحويلها الي مركبات متعدد الكحول . تسمى بـ الدتولات (Alditols) . ان اختزال الجلوكوز ينتج الجلوسيتول (Glucitol) . ويستعمل لهذا الغرض ، اما الهدرجة المحفزة أو الكواشف المختزلة مثل بورهيدرات الصوديوم (NaBH_4) .



هـ- الأكسدة : تكوين حامض الدونيك (aldonic) :-

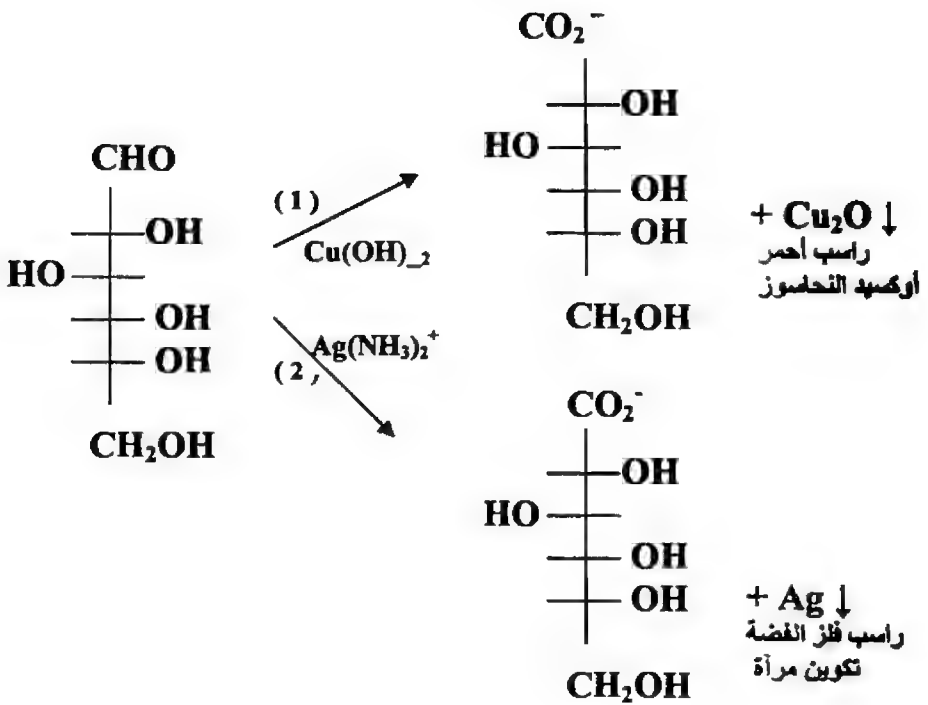
تتأكسد السكريات المختزلة بطرق متعددة السي حامض الدونيك وتكون الألدوزات أكثر حساسة لتفاعل الأكسدة لأحتوائها علي مجموعة الألديهيد . فعند معاملة الجلوكوز مثلاً مع ماء البروم يتكون حامض الكلوركونيك (Gluconic) حيث تتأكسد فقط مجموعة الألديهيد .



1- الأكسدة بواسطة كاشفي فehling وطولن :-

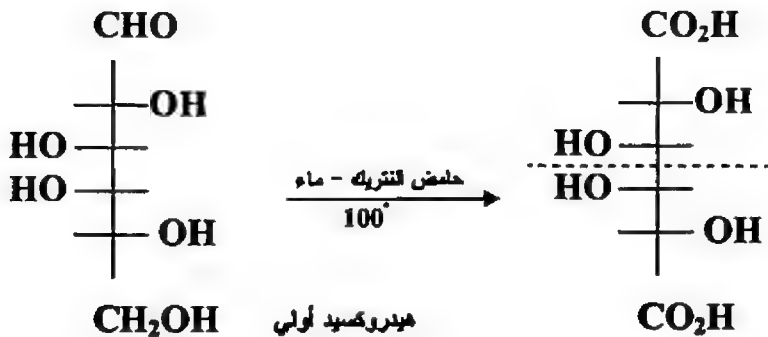
وتهيء لنا سهولة أكسدة الألدوزات طريقة تحليل في معرفة السكريات المحتوية علي مجموعة الألديهيد والكشف عنها . فوجود مجموعة الديهايد يعطي كشفاً موجباً مع كاشفي فehling (Fehling) وطولن (Tollen) : حيث يستعمل في الكاشف الأول أيون النحاسيك كعامل مؤكسد أما في الكاشف الثاني فإنه يستعمل أيون الفضة كعامل مؤكسد .

ففي تفاعل فehling (المعادلة 1) فإن تكون أكسيد النحاسوز الأحمر دليل علي وجود مجموعة الألديهيد . أما في تفاعل طولن فإن أيون الفضة يختزل الي فلز الفضة حيث يترسب بشكل مرآة علي السطح الداخلي لأنبوبة الاختبار (المعادلة 2) . ومثل هذه المركبات لا تختزل المحاليل القاعدية لـ Cu^{+2} و Ag^+ تسمى بالسكريات غير المختزلة (non-reducing sugars) أما السكريات التي تختزل هذا المحلول فإنها تسمى بالسكريات المختزلة (reducing sugars) .



2- الأكسدة بواسطة حامض النتريك :

وتحت ظروف أكسدة أقوى فإن مجموعة الهيدروكسيل الأولية تتأكسد أيضاً إلى حامض كربوكسيلي . ان ناتج الأكسدة هذه هو حامض ثنائي الكربوكسيل متعدد الهيدروكسيل يسمى بـ حامض السكاريك (Saccharic) ويستعمل حامض النتريك كمادة مؤكسدة لهذا الغرض .



D - كالاكتورز الديهايد

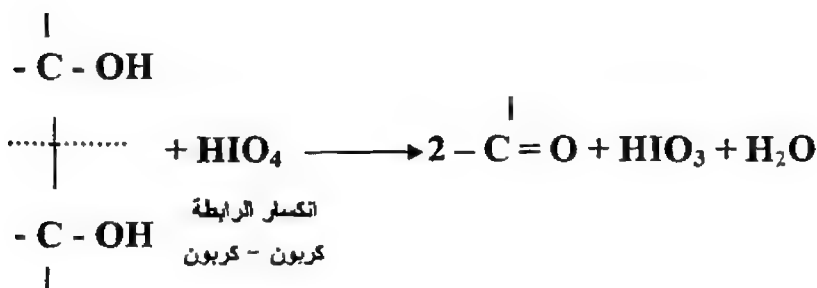
حامض كالاكتورنيك (ميزوك) Meso form

ولهذا التفاعل أهمية كبيرة في تعيين التوزيع الفراغي النسبي للألدوزات . ان طرفي المركب الناتج هما مجموعتا كربوكسيل ، وبما أن المجموعتين متشابهتان فإن من المحتمل أن يكون الناتج غير فعال ضوئياً (مركب ميزو meso) .

وان أكسدة D - جلاكتوز ينتج حامضاً ثنائي الكربوكسيل (ميزو) ويظهر ذلك بوضوح فيما لو رسمنا خطأً وهماً يقسم الجزيئة الي نصفين هما صورة مرآة الواحد للآخر مما يعطي تناظر للجزيئة . والوصول الي هذه المعلومات يحدد من الاحتمالات التركيبية . فمثلاً ان التوصل الي ان D - جالاكتوز ينتج حامض الميوزيك غير الفعال ضوئياً (ميزو) يؤدي بصورة تلقائية الي حصر احتمالات التوزيع الفراغي للجالاكتوز بواحد من أربعة توزيعات بدلاً من 16 توزيعاً فراغياً للألوهكسوزات .

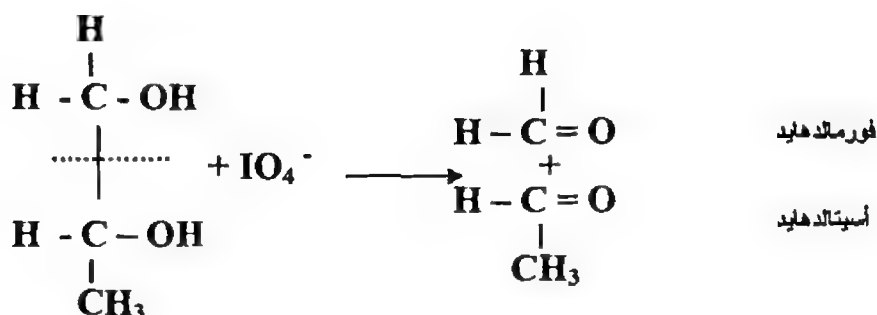
ز - الأكسدة بواسطة حامض البريوديك :-

تعاني المركبات التي تحتوي علي مجاميع هيدروكسيلية علي ذرات كربون متجاورة أكسدة انشقاقية عند معاملتها بحامض البريوديك مؤدية الي انكسار الرابطة بين ذرتي الكربون ومكونة مركبات تحتوي علي مجموعة كربونيل (الديهايد أو كيتون أو كربوكسيل) .

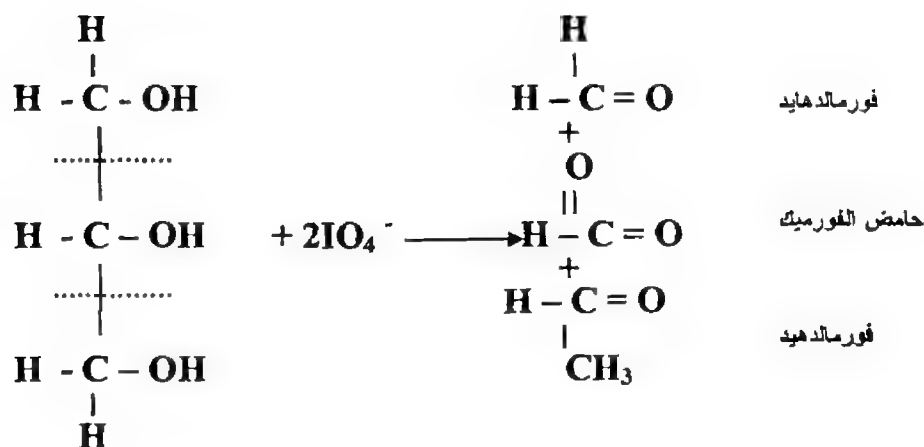


وتحدث هذه التفاعلات بصورة تامة وبمنتوج كمي . ويمكن الحصول علي معلومات مهمة وذلك عن طريق قياس عدد المولات المكافئة المستعملة من حامض البريوديك في

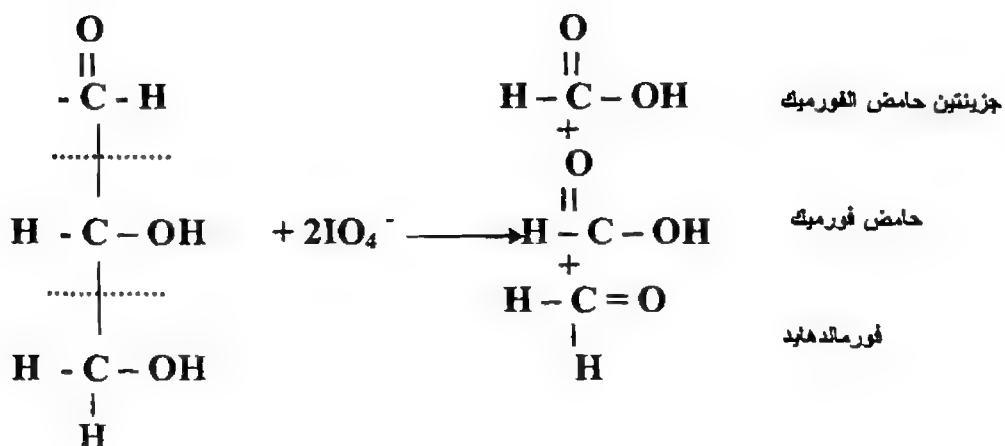
التفاعل ومن تشخيص نوع مركبات الكربونيل الناتجة ان الأكسدة الأنشاقية لجزيئة 2.1 بروبان دايلول مثلاً تؤدي الي جزيئة فورمالديهايد وجزيئة أسيتالديهايد .



وعند وجود ثلاث مجاميع هيدروكسيل متجاورة أو أكثر فإن أحد النواتج يكون حامض الفورميك .



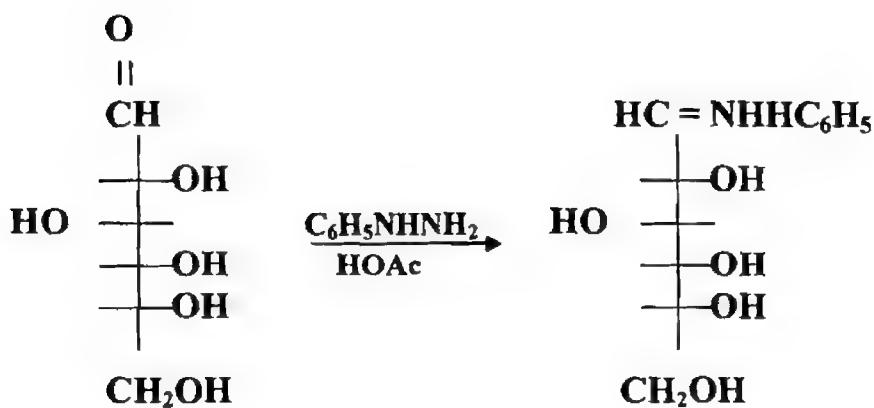
وتحدث أيضاً مثل هذه الأكسدة مع السكريات لنشابهما في التركيب مع المركبات المذكورة سابقاً كأكسدة جلسرلديهايد مثلاً :-



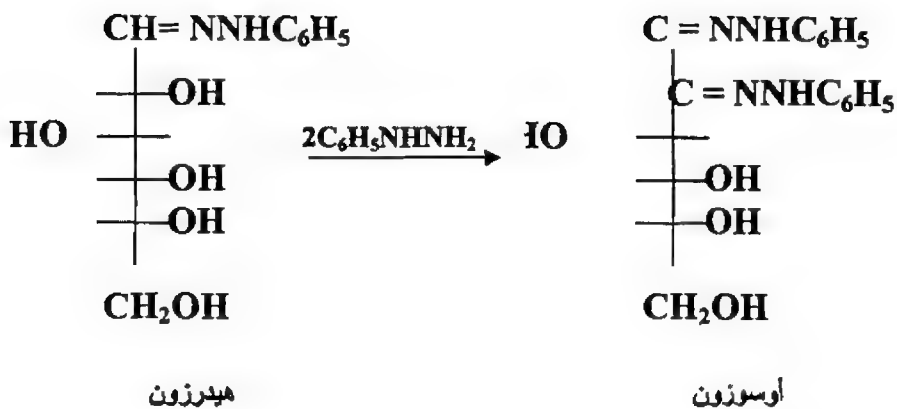
2- تفاعلات السكريات مع الفينيل هيدرازين : الهيدرازون والأوسازون :

أ- الهيدرازون :-

تتفاعل مجموعة الألديهيد في السكريات الأحادية مع مشتقات الأمونيا ، خاصة مع الفينيل هيدرازين مكوناً مشتق الفينيل هيدرازون .



لكن استعمال كميات زائدة من الهيدرازين أي استعمال مكافئين إضافة منه مع الهيدرازين الناتج يتكون مشتق الأوسازون (Osazone)



السكربات الثنائية :-

السكربات الثنائية هي كربوهيدرات جزيئاتها من وحدتي سكر أحادي وينتج عند تحليلها مائياً جزيئتان من سكر أحادي .

أ- السكروز (سكر المادة) : Sucrose :-

يعتبر السكروز الثنائية انتشاراً في الطبيعة ويحضر تجارياً من قصب والتبخر . عند التحلل المائي المحفز بالحامض للسكروز نحصل علي جزيئة فركتوز (مول واحد) وجزيئة جلوكوز (مول واحد) . وترتبط الجزيئات مع بعضها برابطة جلايكوسيدية بين ذرة الكربون - 1 من الجلوكوز مع ذرة الكربون - 2 من الفركتوز (ارتباط بين ذرتي كربون أنومريتين) .

وبما أن ذرتي الكربون الأنومريتين للسكرب الأحادين يشتركان في تكوين اسيتال فإن السكروز سكر غير مختزل . ان عدم تكوينه اوسازوناً مع الفينيل هيدريزول وإعطائه كشافاً سالباً مع كل من كاشف بندكت وطولين وعدم معاناته ظاهرة تحول الدوران (Mutarotation) . كلها أدلة علي أن سكر السكروز هو سكر غير مختزل .

وتظهر دراسات مثيلة جزيئة السكروز ومن ثم التحلل المائي للنواتج مركبين هما : 2 ، 3 - 4 ، 6 رباعي - O - مثيل جلوكوز

و 1 ، 3 ، 4 ، 6 - رباعي - O - مثل فركتوز . ويدل تشخيص هذين المركبين علي أن وحدة الجلوكوز الموجودة في جزيئة السكروز تكون بشكل حلقة سداسية . أما وحدة الفركتوز فإنها تكون بشكل حلقة خماسية ، وتؤكد دراسات التحلل الانتقالي بواسطة الأنزيمات (أنزيم الأنفر من الخميرة) أن الارتباط الكلايكوسيدي للجلوكوز يكون بشكل (α) أما الفركتوز فهو مرتبط بشكل (β) .

ب- المالتوز : Maltose :-

يتكون المالتوز ، بالإضافة الي نواتج أخرى ، من التحلل المائي المحفز بالحامض للنشا . ان الصيغة الجزيئية لـ (+) مالتوز هي $C_{12}H_{22}O_{11}$ ويعتبر من السكريات المختزلة ، بعكس السكروز لأنه يختزل كاشفي طولين وفهلنج ولتفاعله مع الفنيل هيدرازين حيث يتكون أحادي أسازون (أي أن لأحدي وحدتي السكرين الأحاديين مركزاً مختزلاً) .

ويتأكسد المالتوز بماء البروم الي حامض أحادي الكربوكسيل هو حامض المالتوبايونيك D.Maltobiocacid . يوجد المالتوز في شكلين أنومريين هما α مالتوز (دورانه النوعي $[\alpha]_D = +168$) و β مالتوز (دورانه النوعي $[\alpha]_D = +112$) لذلك يعاني ظاهرة تحول الدوران $[\alpha]_D = +136$ للتوازن) .

كل هذه الحقائق توضح ان المالتوز يحتوي علي مجموعة كربونيك واحدة بشكل همي اسيتال فعال . مثلما هي الحال في السكريات الأحادية المختزلة التي سبق ان درسنا صفاتها .

وعند التحلل المائي للمالتوز المعجل بالحامض أو بولسطة أنزيم مالتيز (Maltase) تتكون جزيئتان (مولين) من سكر D - (+) - جلوكوز مما يدل علي أن المالتوز يتكون من وحدتي D - (+) جلوكوز تربطهما ارتباط جلايكوسيدي من نوع α لأنه يتحلل بفعل أنزيم مالتيز (أنزيم مالتيز خاص يحلل ارتباط كلايكوسيد . ونستنتج من ذلك ان لأحدي وحدتي الجلوكوز القدرة علي الإختزال اما الوحدة الأخرى فإنها موجودة بشكل كلايكوسيد .

ج- اللاكتوز : Lactose :-

يحتوي حليب الأبقار وكذلك الإنسان علي 5 % من سكر اللاكتوز . وينتج تجارياً شرس الحليب (المحلول المائي المتبقي من تصليح الأجبان) . وبتحميص الحليب أي بتحويله الي لبن يتحول سكر اللاكتوز الي حامض اللاكتيك . وسكر اللاكتوز هو أيضاً سكر ثنائي صيغته الجزيئية $C_{12}H_{22}O_{11}$ ويعتبر من السكريات المختزلة لأنه يكون أوسازون مع الفينيل هيدريز .

ويوجد بشكل ألوميرين α و β ويعاني من ظاهرة تحول الدوران . ويتحلل مائياً بواسطة حامض أو بمعاملة اللاكتوز بأنزيم أمولسين (Emulsin) (الذي يشق ارتباط β فقط) الي جزيئة (مول واحد) من D - جلوكوز وجزيئة (مول واحد) من D - جلاكتوز (D . Galactose) ويتضح مما جاء ان D - لاكتوز هو جلايكوسيد - β ناتج عن اتحاد جزيئة D - جلوكوز مع جزيئة D - كالاكتوز .

د- السلوبايوز : Cellubiose :-

ينتج السلوبايوز من التحلل المائي الجزيئي للسليولوز (Cellulose) . يشابه السلوبايوز المالثوز في خواصه الكيميائية وهو من السكريات الثنائية المختزلة حيث تتأكسد بماء البروم الي حامض سلوبايونيك (Cellublonic) ويتفاعل مع الفينيل هيدريز ليكون أوسازون ويتحلل مائياً - بالحامض ليعطي جزيئتين من D (+) جلوكوز ويعاني أيضاً من ظاهرة تحول الدوران .

ويختلف السلوبايوز في ارتباطه الجلايكوسيدي عن المالثون حيث يكون ارتباط β بعكس المالثوز حيث يكون ارتباط - α . فالإرتباط الكلايكوسيدي للسلوبايوز يتحلل بواسطة أنزيم أمولسن (emulsion) وليس بواسطة أنزيم مالتيز (maltose) وبما أن أنزيم أمولسن مختص في تحلل ارتباط الكلوكوسيد β فإننا يمكن ان نستنتج ان وحدتي الجلوكوز في السلوبايوز يربطهما ارتباط β .

السكريات المتعددة : (Poly Saccharides) :-

تعتبر السكريات المتعددة الجزيئات لدائن طبيعية لسكريات أحادية (الدوزات أو كيتوزات) حيث ترتبط وحدات السكريات الأحادية مع بعضها بروابط جلايكوسيدية مع فقد الماء .

ويطلق الاسم السكريات المتعددة على المركبات التي تحتوي على أكثر من عشرة وحدات من السكريات أحادية . ان معظم السكريات المتعددة الطبيعية تحتوي على جزيئات كبيرة مثل جزيئة السليلوز حيث تحتوي على 3000 وحدة جلوكوز ومعظم السكريات المتعددة تكون ارتباط وحداتها بين ذرة الكربون - أو من وحدة سكر الي أي من مجاميع الهيدروكسيل لوحدة سكر أخرى ولها تركيب مستوي (Planer) . وقد يكون في بعض الأحيان تركيب متفرع (branched) (أي أن بعض وحدات التركيب المستوي الأساس تشترك في تكوين ارتباط جلايكوسيدي جانبي بواسطة أحدي مجاميع الهيدروكسيل الأخرى .

أ- النشا : Starch :-

يوجد النشا على شكل حبيبات دقيقة في جذور ودرنات وبذور النباتات . وتعتبر الحنطة والبطاطة والذرة والرز من المصادر المهمة للنشا . عند تسخين النشا تتنفخ حبيباته ويتكون عالق غروي يمكن فصله الي جزيئين أساسيين هي الأميلوز (Amylose) والأميلوبكتين (Amylopectin) ز

قد أظهرت الدراسات ان الأميلوز يتكون من أكثر من ألف وحدة D - جلوكوز ترتبط مع بعضها بارتباط كلايكوسيد - α بين ذرة الكربون - 1 من وحدة جلوكوز وذرة الكربون - 4 من وحدة الجلوكوز التالية :

وتركيب الأميلوبكتين مشابه للأميلوز ، عدا ان الهيكل الكربوني يكون فيها متفرعاً ويكون التفرع عند ذرة الكربون - 6 من وحدة جلوكوز الي ذرة الكربون - 1 من وحدة جلوكوز أخرى . ويحدث التفرع على مسافات متعاقبة بين 20 - 25 وحدة جلوكوز .

ان معاملة النشا مع محلول حامضي أو مع الأنزيمات يتحلل بصورة تدريجية الي أولاً الكسترين **Dextrin** (مزيج من سكريات متعددة لها أوزان جزيئية واطنة ومن ثم الي المالتوز وأخيراً الي **D - (+)** جلوكوز .

ب- السليلوز : Cellulose :-

يعتبر السليلوز من أكثر المركبات العضوية انتشاراً في الطبيعة . ويكون الجزء الأساس من خلايا النبات ويشمل 10 - 20% من الوزن الجاف لأوراق النباتات وحوالي 50 % من خشب وقشرة الأشجار و 90 % من ألياف القطن .

ويحتوي السليلوز في تركيبه علي وحدات من **D -** كلوكوبايرونوسيد مرتبطة مع بعضها بين ذرة الكربون - 1 من وحدة جلوكوز أخرى في سلسلة طويلة غير متفرعة . ومثل النشا يتحلل السليلوز الي **D -** جلوكوز فقط عند معاملته مع محلول حامضي . ويختلف عن النشا بنوع ارتباطه الجلايكوسيدي حيث تكون الروابط الجلايكوسيدية من نوع - β لذا فإن جزيئات السليلوز تبقى خطية لا تلتوي الي تركيب حلزوني كما عند وجود ارتباط $\alpha - (1 - 4)$ مثل النشا ان التركيب البنوي الخطي لسلاسل جزيئة السليلوز يجعل من مجاميع الهيدروكسيل أن تكون في وضع يساعدها علي ربط السلاسل الطبقيّة مع بعضها عن طريق تكوين روابط هيدروجينية . وتلاحم طبقات سلاسل السليلوز بهذا الشكل يجعل السليلوز صعب الذوبان في الماء ويعطي استقراراً ومثانة لألياف السليلوز مما يجعلها مادة مثالية لبنية جدار الخلية في النباتات .

ج- الجلايكوجين : Glycogen :-

يشابه تركيب الجلايكوجين الأميلوبكتين لكن سلسله أكثر تفرعاً . وتحدث التفرعات بين كل ستة وحدات جلوكوز . والجلايكوجين وزن جزيئي عالي . وهو المادة التي تستعملها الحيوانات في خزن الجلوكوز لحين استعمالها . وتخزن عادة في أنسجة الكبد والعضلات .

استعمالات السليلوز الصناعية :-

لقد تمكن الكيميائيون من الاستفادة من المركبات الطبيعية ذات الجزيئات الكبيرة مثل السليلوز وتحويلها الي مواد ذات قيمة صناعية عالية . ان كل وحدة جلوكوز في السليلوز تحتوي علي ثلاثة مجاميع هيدروكسيل .

أ- خلاات (أسيتات) السليلوز (Cellulose acetate) :-

يمكن تحويل السليلوز الي ثلاثي خلاات السليلوز بوجود انهايدريد الخليك وحامض الخليك وقليل من حمض الكبريتيك . ويزيل التحلل الجزئي بعضاً من مجاميع الخلاات ويجزئ سلاسل السليلوز الي أجزاء أصغر (كل جزء يحتوي علي 20 - 300 وحدة) منتجة ما يعرف تجارياً بخلاات السليلوز .

ويستعمل خلاات السليلوز في عمل شرائح الأفلام الفوتوغرافية . ان دفع محلول خلاات السليلوز في الأسيتون من خلال فتحات مغزل دقيقة وتبخّر المذيب يؤدي الي تكوين ألياف يمكن تحويلها الي خيوط تحول الي نسيج صناعي يعرف بالرايون (rayon) ومن الأقمشة الي تحتوي علي خيوط الرايون قماش البطانيات وكذلك بعض الأقمشة النسائية .

ب- نترات السليلوز :-

يتحول السليلوز عند معاملته مع مزيج من حامض النتريك وحامض الكبريتيك الي نترات السليلوز (راجع تفاعلات الكحولات مع حامض النتريك) . وتعتمد خواص واستعمالات هذا الناتج علي درجة النيترة . ويستعمل في إنتاج الألواح الفوتوغرافية وكذلك في تحضير البارود .

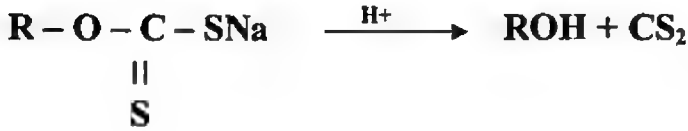
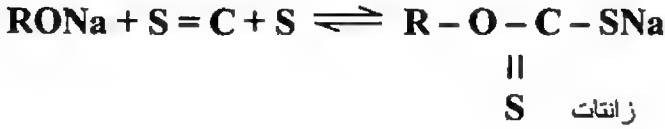
ج- ايثرات السليلوز :-

تتم الكلة السليلوز بواسطة كلوريدات الألكيل بوجود قاعدة . ولايثرات المثيل والأيثيل والبنزيل استعمالات مهمة في الصناعة مثل انتاج الأنسجة والشرائح وكذلك البلاستيك .

د- الحرير الصناعي :-

عند معالجة الكحول مع ثاني كبريتيد الكربون بوجود القاعدة . نحصل علي أستر

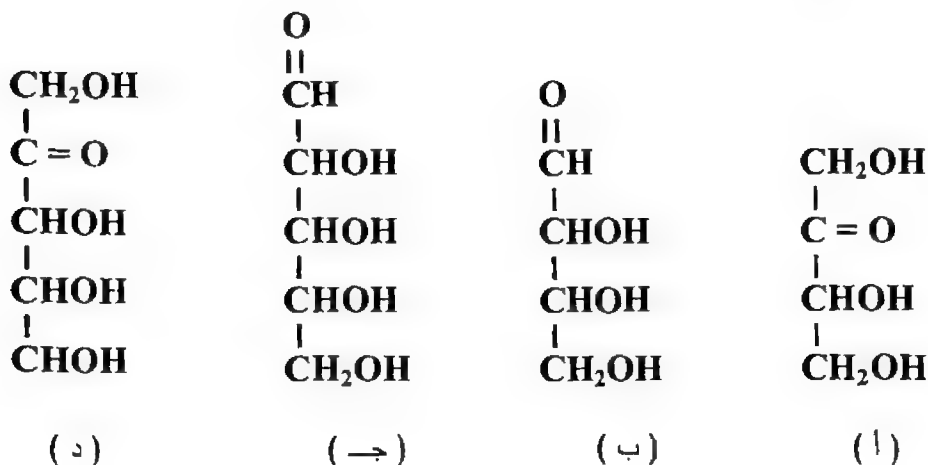
يسمي زانتات (Xanthate) .



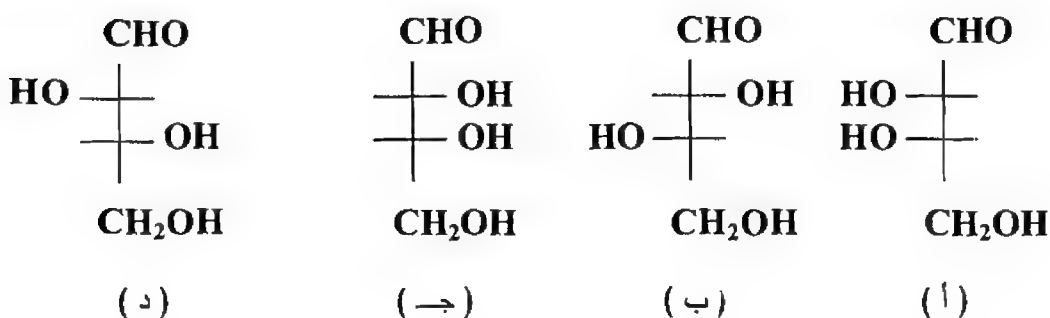
والسيلولوز يتفاعل بنفس الطريقة مكوناً زانتات السليلوز . وبإمرار محلول الزانتات في القاعدة (مادة لزجة) من خلال فتحات مغزلية دقيقة في حوض يحتوي علي حامض . يعاد تكوين السليلوز بشكل ألياف يمكن تحويلها الي خيوط تعرف بالرايون (ryon) أو الحرير الصناعي . وفي قضاء الهندية يوجد معمل ضخم لإنتاج الحرير الصناعي من سيلولوز الأخشاب .

الأسئلة

1- صنف السكريات الأحادية التالية ومن ثم حدد عدد ذرات الكربون غير المتناظرة وعدد الأشباه الفراغية لكل من الصيغ التركيبية :-



2- ضع العلامة D و L وكذلك (S - R) لكل من السكريات الأحادية التالية.



3- أعط مثالا لكل من المركبات التالية :

- | | |
|--|---------------|
| هـ- ألدوهكسوز (حلقي خماسي) | أ- سكر ثنائي |
| و- كيتوهكسوز (حلقي سداسي) (بايرونوز) | ب- سكر أحادي |
| ز- كلايكوسيد | ج- ألدوينثوز |
| ح - D - كيتوبنتوز | د- كيتو بنتوز |
| ط - L - كيتوهكسوز | |

4- أكتب ناتج تفاعل أسئلة كل من

أ - اللاكتوز ب- المانوز ج- السكروز

5- اشرح ما هو الفرق بين التركيب البنائي للنشأ والسليلوز .

6- أعط ميكانيكية توضح فيها كيفية تكون D - كلوكوبايرنوز في المحلول .

7- أعط كشفاً كيميائياً بسيطاً يمكن بواسطته التمييز بين كل من ز

أ- D - جلوكوز و D - كلوسيتول

ب - D - جلوكوز و D - فركتوز

ج- D - جلوكوز و D - كالوز

د- سكروز ومالتوز

هـ- مثيل α - D - كلوكوبايرنوسيد و 2 ، 3 ، 4 ، 6 - رباعي - O -

مثيل β - D -

8- التحلل المائي للرافينوز يعطي D - جلوكوز و D - فركتوز و D - كالتوز

أكتب كافة احتمالات ارتباط هذه السكريات لتكوين الرافينوز .

9- ارسم صيغة الحلقة الخماسية وصيغة الحلقة السداسية للـ D - رايبوز _ يمكنك

الاستعانة بجدول السكريات الأحادية) . كيف يمكن استعمال الأكسدة بحامض

البروديك للتمييز بين مثيل α - D - رايبو فيورانوسيد ومثيل α - D - رايبو

بايرونوسيد .

الباب الثاني عشر

الأحماض الأمينية والبروتينات

الباب الثاني عشر

الاحماض الامينية والبروتينات

Amino-acids and Proteins

تعتبر البروتينات أحد ثلاثة أصناف متعددة الجزيئات الحيوية (الكربوهيدرات - البروتينات - الاحماض النووية) ولها فعاليات مختلفة ومتعددة . فهي كإنزيمات تقوم بتحضير وتنظيم التفاعلات التي تحدث في جسم الكائن الحي . والعضلات التي تعطي المرونة والحركة للجسم هي نوع من البروتينات . وإذا فحصنا الدم نجد انه يحتوى على عدة بروتينات من ضمنها الهيموجلوبينات (hemoglobins) وهي البروتينات المسؤولة عن نقل الاوكسجين وثاني اوكسيد الكربون . وكذلك الجزيئات الناقلة للغذاء والمخلفات . والجلد والشعر الذي يحافظ على المظهر الخارجى نوع خاص من البروتينات . وتعمل البروتينات بالتضامن مع مواد أخرى على بناء الهيكل الذى تستند عليه الجسم ، مثل العظام المكونة من شبكة من البروتينات مرتبطة مع الفلزات . وتمثل البروتينات نصف الوزن الجاف من الجسم .

وبعد الاطلاع على هذه الوظائف المتعددة والواسعة للبروتينات يجب ان لا نفاجأ بوجود البروتينات في تراكيب ذات أشكال وأحجام مختلفة . وتظهر الدراسات على البروتينات ان اصغر حزمة بروتين معروفة في الوقت الحاضر لها وزن جزيئى - 14.600 . ولمعظم البروتينات اوزان جزيئية اعلى بكثير من هذا وتشمل اشكال البروتينات: الكروى مثل انزيم اللايسوزايم (Lysozyme) والهيموجلوبين ، والحلزوني مثل α -كراتين (α -

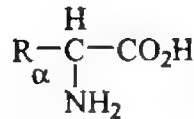
(keratin) البروتينات الشعر والاذافر والصوف) ، والخطى مثل بروتين الفايبرين (Fibroin) فى الحرير .

ولكن على الرغم هذا الاختلاف الواضح فى الشكل والحجم والوظيفة فان لجميع البروتينات صفات مشتركة يمكننا بواسطتها استنتاج تركيبها وفهم خواصها . فالبروتينات هى أميدات متعددة ووحداتها الجزيئية مكونة من حوالى عشرين نوعاً

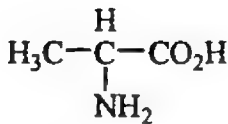
وقد تتكون جزيئة بروتين واحدة من عدة مئات أو آلاف من وحدات الاحماض الامينية وبالطبع فان عدد احتمالات الاحماض الامينية لتكوين جزيئات بروتينية مختلفة للقيام بوظائفها . وهذه المجموعة من البروتينات لا تتشابه مع مجموعة أخرى من البروتينات موجودة فى جسم كائن حى آخر أو يحتاج إليها .

الاحماض الامينية (amino acids)

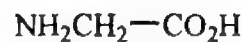
ان معظم الاحماض الامينية الموجودة فى الطبيعة هى من نوع 5- اى ان مجموعة الامين (NH₂) تكون على ذرة الكربون α المجاورة لمجموعة كربون الكربوكسيل فى الحامض الامينى



التركيب العام للاحماض α-الامينية

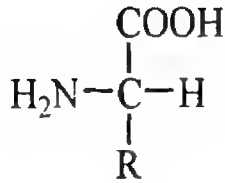


الالانين

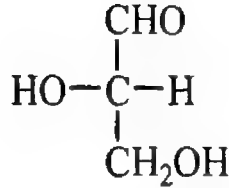


جلايسين

ولمعظم الاحماض الامينية - عدا الجلايسين الذى يحتوى على ذرة
كربون غير متناظرة - التوزيع الفراغى L- (وحسب التسمية الحديثة تسمى
S- حول ذرة الكربون - α) أى ان لها نفس التوزيع الفراغى لجزئية ال L
جلسر الديهايد



حامضى أمينى



L-جلسر الديهايد

ونجد فى الجدول التالى الاحماض الامينية التى يمكن الحصول عليها
من التحلل المائى للبروتينات .

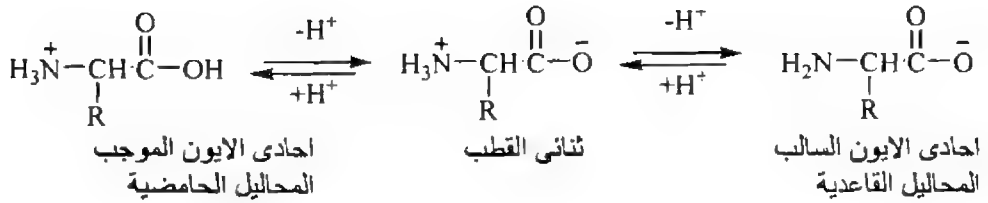
تراكيب الاحماض الامينية الشائعة

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	glycine جلايسين	gly
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	alanine الالين	ala
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	valine فالين	val
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	leucine لوسين	Leu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	isoleucine ايزولوسين	Ile
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	methionine ميتايونين	Met
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HOCH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	serine سيرين	Ser
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	threonine ثريونين	Thr
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HSCH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	cysteine سستين	Cys

$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	اسباراجين asparagine	Asn
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	كلوتاميك glutamine	Gln
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} $	حامض اسباريك aspartic acid	Asp
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	حامض كلوتاميك glutamic acid	Glu
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	لايسين lysine	Lys
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HN}=\text{CH} \end{array} $	ارجنين arginine	Arg

الخواص الحامضية والقاعدية للأحماض الامينية

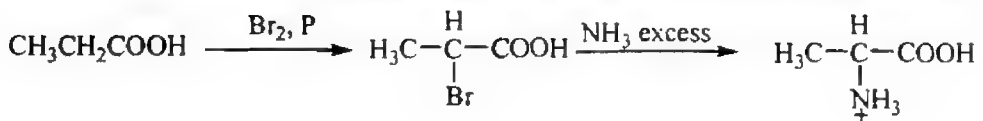
بما أن الاحماض الامينية تحتوى على مجموعة أمين قاعدية ومجموعة كربوكسيل حامضية فانها تظهر الخاصيتين أى انها امفوتيرية (amphoteric) وتوجد الاحماض الامينية فى حالتها الصلبة بشكل ايونات ثنائية القطب (dipolar ions) وهى الصيغة التى تكون فيه مجموعة الكربوكسيل بشكل ايون الكربوكسيلات ومجموعة الأمين بشكل الامونيوم (NH_3^+) والايونات ثنائية القطب تسمى ايضا ب ثنائى الايون - أو ايون زفيتر (Zwitter ions) ويكون التركيب ثنائى القطب لحامض الامينى فى حالة توازن مع التركيب احادى الشحنة الموجبة والتركيب احادى الشحنة السالبة (حسب المحيط الذى يتواجد فيه)



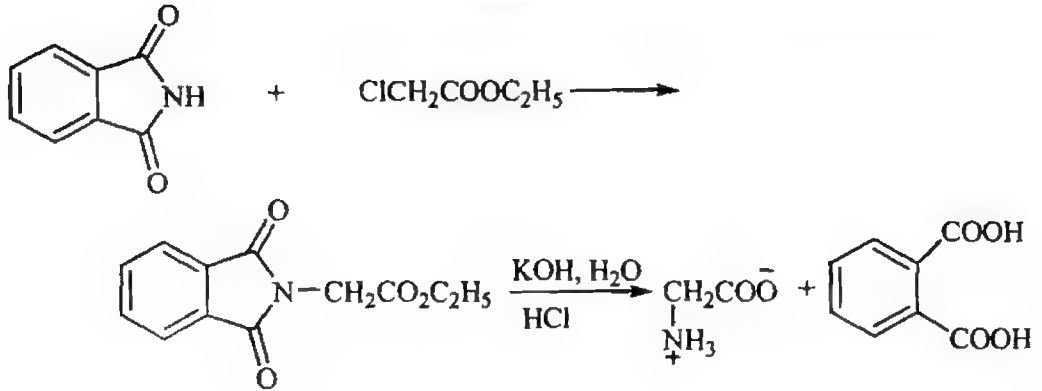
ويظهر من المعادلة اعلاه ان جميع الاحماض الامينية توجد فى التركيب احادى الايون الموجب فى المحاليل الحامضية القوية أما فى المحلول القاعدية القوية فانها توجد فى تركيب الايون السالب .

تحضير الاحماض الامينية

أ- تفاعل الامونيا مع احماض a-هالو الكاربوكسيلية :



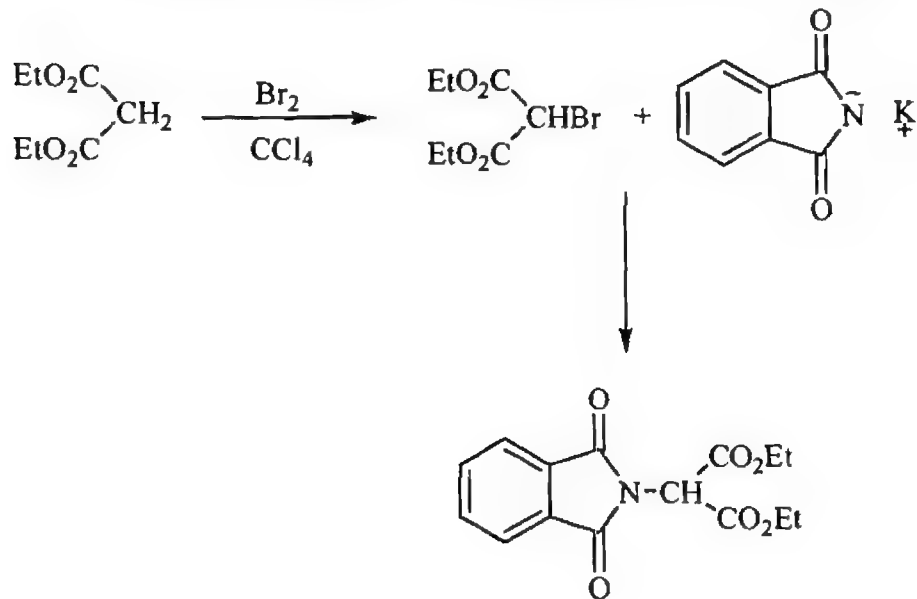
ب- تفاعل جبرائيل Gabriel في تحضير الامينية



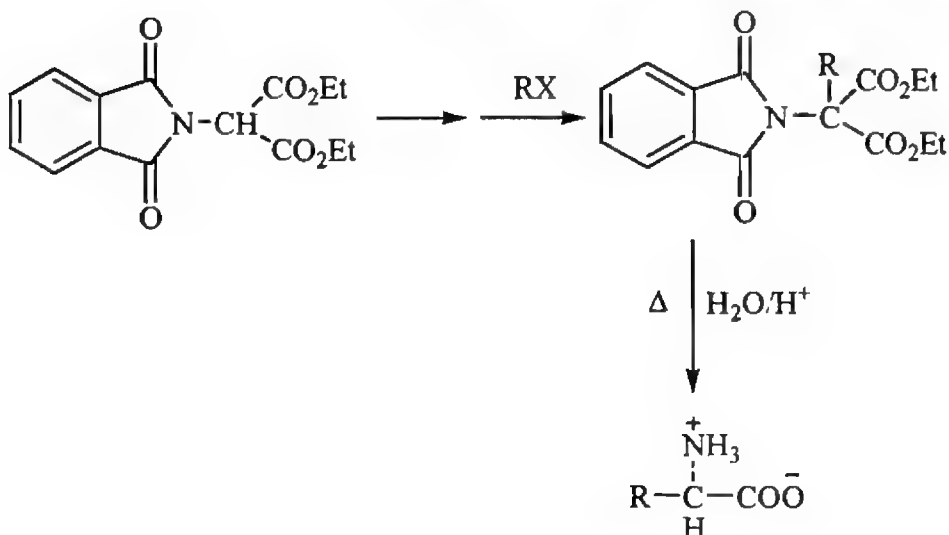
ج- الكلة استرات امينو مالونيك

تستعمل لتحضير الحوامض الامينية ايضاً طريقة محورة لتفاعل التحضير بواسطة المالونيك .

بعد برومونة (bromonation) مالونات ثنائي الاثيل يفاعل البروميد الناتج مع فثالات البوتاسيوم ونحصل على استر N-فثال اميدومالونيك

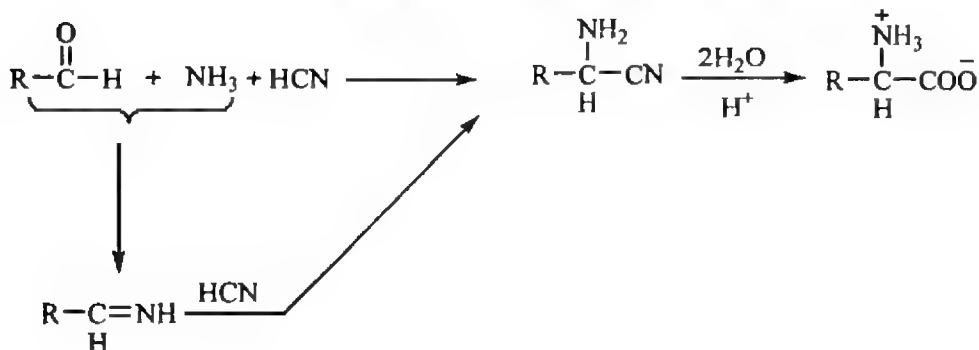


ويمكن الكلة هذا المركب بواسطة هاليدات الكيل مختلفة . ان التحلل المائى الشديد لنتائج التفاعل بالحامض يؤدي الى تحلل كلا الاسترين ومجموعة الفثالاميدو ونفط ثانى اكسيد الكربون من مشتق حامض المالنويك الناتج ويكون الناتج النهائى لهذا التفاعل حامض امينى.

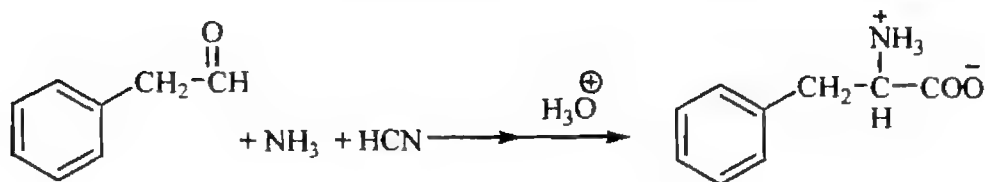


د- طريقة ستركر (Strecker Synthesis)

هذه طريقة عامة أخرى تستعمل فى تحضير الاحماض الامينية فعند معاملة الالديهيد مع الامونيا و HCN نحصل على α -امينو نتريل ويتكون الحامض الامينى بعد التحلل المائى والحامضى لهذا الناتج .



ففى الخطوة الاولى كما عرفنا عند دراستنا لمركبات الكربونيك تتفاعل الالديهيدات مع الامونيا مكونا ايمينات (imines) . وفى الخطوة الثانية يضاف HCN الى الاصرة المزدوجة (HN=C) اما الخطوة الثالثة فهى عملية تحلل مائى لمجموعة النتريل ومثال على هذه الطريقة :

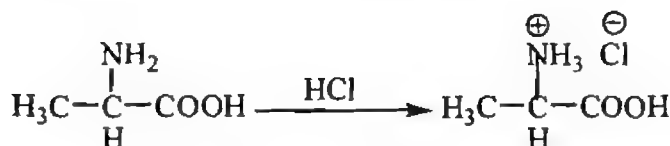


تفاعلات الاحماض الامينية

أ- تفاعلات مجموعة الامين

تكون الاحماض الامينية املاحاً مع الأحماض اللاعضوية القوية مثل

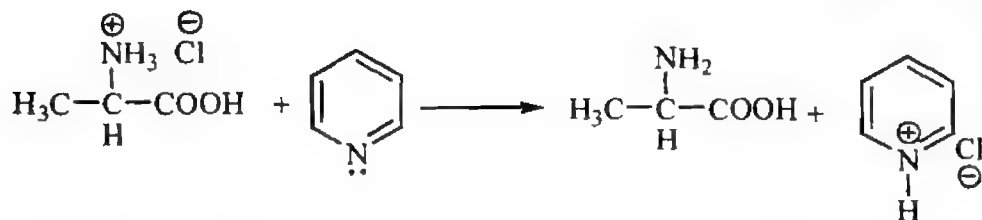
HCl



وهذه الاملاح صعبة الذوبان فى الماء بعكس الحامض الحر حيث كون

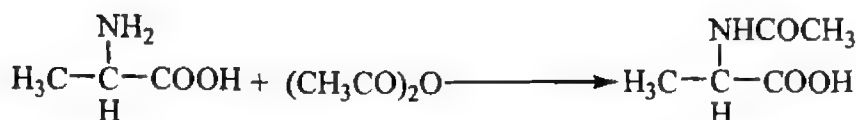
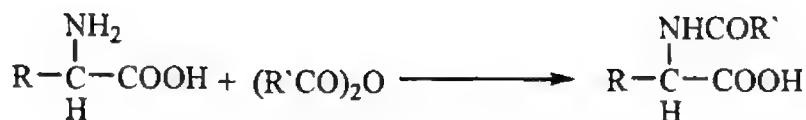
ذائبا ويمكن تحرير الحامض بواسطة قاعدة عضوية مثل البريدين

(Pyridine) .



ويمكن اسيله مجموعة الامين بتفاعل الحامض الامينى مع كلوريد أو

انهيدريد الاسيل



فى هذا التفاعل تحولت مجموعة الامين الى مجموعة اميد فتغيرت صفتها القاعدية واصبحت لهذه المشتقات خواص حامضية فقط . وقد يودى وجود تركيز عال من جزيئات الحامض الامينى الى تفاعل مجموعة الامين من جزيئة مع مجموعة الكربوكسيل من جزيئة اخرى مكونة بما يعرف بارتباط ببتيد (Peptide linkage) .



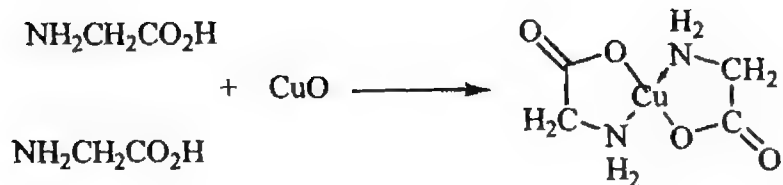
تتفاعل الاحماض الامينية مع حامض النتروز حيث يتحرر غاز

النتروجين



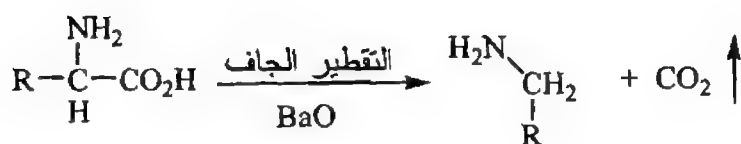
ب- تكوين املاح الاحماض الامينية

تكون الاحماض الامينية املاح مع المعادن الثقيلة حيث تتكون مركبات معقدة ومثال على ذلك تكون معقد النحاس للجلايسين (بلورات زرقاء) عند تسخين اوكسيد النحاس مع محلول مائى للجلايسين .



ج- لفظ CO_2 من الأحماض الامينية

تفقد الاحماض الامينية ثانى اكسيد الكربون عند تسخينها مع اكسيد الباريوم الجاف ويكون الناتج النهائى لهذا التفاعل أميناً



" الأسئلة "

- 1- تكلم عن التركيب العام للأحماض الأمينية ؟
- 2- أذكر خمس أمثلة للأحماض الأمينية مع الاستعانة بكتابة الشكل العام لهم ؟
- 3- تكلم عن الخواص الحامضية والقاعدية للأحماض الأمينية ؟
- 4- أذكر أهم الطرق المستخدمة في تحضير الأحماض الأمينية ؟
- 5- أشرح بالتفصيل طريقة ستركر لتحضير الأحماض الأمينية مع توضيح ميكانيكيته ؟
- 6- وضح بالتفصيل تفاعلات مجموعة الأمين في الأحماض الأمينية ؟
- 7- بين كيف يمكن تكوين أملاح الأحماض الأمينية ؟

المصطلحات العلمية

المصطلحات العلمية

Absolute	ايثانول مطلق
Acetaldehyde	اسيتالدهيد
Acetal	اسيتال
Acetamide	اسيتاميد
Acetate	اسيتات
Acetic acid	حمض الاسيتيك
Acetic anhydride	اتهدريد أسيتيك
Acetone	اسيتون
Acetophenone	اسيتوفينون
Acetyl chloride	كلوريد اسيتيل
Acetylene	اسيتلين
Acetyl salicyclic acid	الاسبرين
Acid	حمض
Acidity	الحامضية
Acrylonitrile	نيتريل اكريل
Activating	منشط

Activating substituents	مجموعات منشطة
Activation energy	طاقة تنشيط
Acyl	اسيل
Acyl compounds	مركبات اسيل
Acylation	اسيله
Addition	إضافة
Addition reactions	تفاعلات الاضافة
Adenine	أدينين
Adipic acid	حمض أديبيك
Alanine	الالين (حمض أميني)
Aldehyde	الدهيد
Aldohexose	الدوهكسوز
Aleol condensation	تكاثف الدول
Aldose	الدور
Aldose	شبه قلوى
Alkane	الكان
Alkene	الكين

Alkoxy group	مجموعة الكوكسى
Alkylation	الكلية
Alkyl group	مجموعة الكيل
Alkyl halide	هاليد الكيل
Alkyne	الكاين
Allyl alcohol	كحول اليل
Allyl chloride	كلوريد اليل
Alpha helix	لولب الفا
Alpha hydrogen	ذرة هيدروجين الفا
Amide	أميد
Amine	أمين
Amino acid	حمض أمينى
α-amino acid	حمض الفا أمينو
2-amino ethanol	2-أمينو ايثانول
Amphoteric	امفوتيرى
Amyl	أميل
Amylopectin	أميلو بكتين

Anesthetic	مخدر طبي
Angina pectoris	الذبحة الصدرية
Anhydrides	أنهيدريدات
Aniline	أنيلين
Anisole	أنيسول
Antibiotic	مضاد حيوى
Anit-markovnikov	عكس تفاعل مركونيكوف
Aromatic	أروماتى
Aromatic hydrocarbons	هيدروكربونات أروماتية
Aroamticity	الأروماتية
Aryldiazonium salts	أملاح ديازونيوم الأريل
Aryl halides	هاليدات أريل
Aspartic acid	حمض اسبارتيك
Asymmetric center	مركز غير متماثل
Asymmetric carbon atom	ذرة كربون غير متماثلة
Atomic	ذرى
Atomic orbital	مدار ذرى

Azo compounds	مركبات أزو
Azo dyes	صبغات أزو
base	قاعدة
Basicity	قاعدية
Benedict's solution	محلول بندكت
Benzaldehyde	بنزالدهيد
Benzamide	بنزاميد
Benzene	بنزين
Benzene diazonium chloride	كلوريد ديازونيوم بنزين
Benzenesulfonic acid	حمض بنزين السلفونيك
Benzoic acid	حمض بنزويك
Benzoyl chloride	كلوريد البنزويل
Bile acids	الاحماض الصفراء
Boiling point	درجة غليان
Bond	رابطة
Bond angle	زاوية الرابطة
Bond energy	طاقة الرابطة

Bond length	طول الرابطة
Bonding electrons	الكترونات رابطة
Bromobenzene	برومو بنزين
Butadiene	بيوتا داينين
Butanal	بيوتانال
Butane	بيوتان
Butanoic	حمض بيوتاتويك
Butanol	بيوتانول
Butanone	بيوتانون
1-butene	1-بيوتين
t-butyl group	مجموعة ثابيوثيل
n-butyl alcohol	كحول بيوتيل
1-butyne	1-بيوتاين
Butyric acid	حمض بيوتريك
Caffeine	كافيين
Camphor	كافور
Carbanion	انيون كربوني

Carbocation	كاتيون كربوني
Carbohydrates	كربوهيدرات
Carbonium ion	أيون كربونيوم
Carbon tetrachloride	رباعي كلوريد الكربون
Carbonyl group	مجموعة كربونيل
Carboxyl group	مجموعة كربوكسيل
Catalyst	عامل حفاز
Catalytic cracking	تكسير محفز
Catechol	كاتيكول
Cellulose	سيليلوز
Cellulose nitrate	نيترات السيليلوز
Chiral	كيرالي
Chiral center	مركز كيرالي
Chirality	الكيرالية (ظاهرة)
Chloroform	كلورو فورم
Chloro methane	كلورو ميثان
Cholesterol	كوليسترول

Cinnamaldehyde	سينا مالدهيد (زيت القرفة)
Cis-trans isomerism	التماثل في مجاور - مضاء
Clammensen reduction	اختزال كليمنسن
Coal tar	قطران الفحم
Condensation	تكاثف
Configuration	ترتيب
Conformation	هيئة
Conjugate acid	حمض قرين
Conjugated	مقترن
Conjugated double bonds	روابط مزدوجة مقترنة
Conjugation	اقتران
Cracking	تكسير
Cyanonydrin	ساينو هيدرين
Cyclo	حلقى
Cycloalkane	سايكلوالكان ، الكان حلقى
Cycloalkene	سايكلو الكين ، الكين حلقى
Deactivating group	مجموعة مثبطة

DDT	مبيد د.د.ث
Decarboxylation	نزع مجموعة الكربوكسيل
Dehydration	إزالة عناصر الماء
Dehydrohalogenation	نزع هالو هيدروجين
Delocalization of charge	انتشار الشحنة
Denaturation of proteins	افساد البروتينات
Dextro rotatory	يميني الدروان
Diastereomers	دايستر يومرات
Diazonium salt	ملح ديازونيوم
Diazotization	ديازة
Dichloro	ثنائي كلورو
Diene	ديني
Diethyl ether	ثنائي إيثيل إيثير
Diol	ثنائي الهيدروكسيل
Dipeptide	ببتيد ثنائي
Dipole moment	عزم قطبي
Disaccharides	سكاكر ثنائية

Double bond	رابطة مزدوجة (ثنائية)
Double helix	لولب مزدوج
Dye	صبغة
Dynamite	ديناميت
Eclipsed conformation	هيئة منكسفة
Electron releasing groups	مجموعات مانحة للإلكترونات
Electron withdrawing groups	مجموعة ساحبة للإلكترونات
Electronegativity	السالبية الكهربائية
Electrophiles	الكتروفيلات
Electrophilic aromatic substitution	الابدال الكتروفيلي الاروماتي
Elimination	حذف
Enantiomer	ند
Endothermic	تفاعل ماص للحرارة
Enol	اينول
Epoxide	ايبيوكسيد
Equilibrium	إتزان
Esterification	الاسترة

Esters	الاسترات
Ethanal	إيثانال
Ethane	إيثان
Ethanol	إيثانول
Ethene	إيثين
Ethers	إيثرات
Ethyl alcohol	كحول إيثيل
Ethylene oxide	أكسيد إيثيلين
Exothermic reaction	تفاعل طارد للحرارة
Fats	الدهون
Fatty acids	الاحماض الدهنية
Fehling's test	اختبار فehling
Fermentation	تخمير
Formaldehyde	فورمالدهيد
Formamide	فورمايد
Formic acid	حمض الفورميك
Free radical	جذر حر

Freons	الفرينات
Friedel-Crafts acylation	فريدل - كرافتس
Fumaric acid	حمض الفيوماريك
Functional group	المجموعة الوظيفية
Furan	فيوران
D-galactose	د-جالاكتوز
Gem diol	ديول توأمي
Geminal	توأمي
Geometric isomers	ايسومرات هندسية
D-glucose	د-جلوكوز
D-glyceraldehyde	د-جليسرالدهيد
Glycerol	جليسرول
Glycerol trinitrate	ثلاثي نترات الجليسرول
Glycine	جلايسين
Glycoside	جليكوزايد
Grignard reagent	كاشف جرينيارد
Haloform test	اختبار هالوفروم

Halogenation	هلجنة
Heat of hydrogenation	حرارة الهدرجة
Hemiacetal	نصف استيال
Hemiketal	نصف كيتال
Hinsberg's test	اختبار هينزبرج
Hofmann degradation	خسف هوفمان
Homologs	متتابعات
Homolytic cleavage	انشطار متعادل
Huckle rule	قاعدة هوكل
Hybrid orbitals	مدارات مهجنة
Hydroboration	التفاعل مع البوران ثم الماء
Hydrogen bond	الرابطه الهيدروجينية
Hydrolysis	تميؤ
Hydroxyl	هيدروكسى
Hydroxyl group	مجموعة هيدروكسيل
Inductive effect	التأثير الحثى
Intermolecular	بين الجزيئات

Intramolecular	فى نفس الجزئ
Iodoform test	اختبار يودو فورم
Ionic bond	رابطة ايونية
Isoelectric point	نقطة التعادل الكهربى
Isomers	ايسومرات
Kerosene	كيروسين
Ketal	كيتال
Keto-enol tautomersim	ظاهرة إزاحة كيتو-اينول
Ketone	كيتون
Lactic acid	حمض لكتيك
Lactone	لكتون
Lactose	لكتوز
Leaving group	مجموعة مغادرة
Levorotatory	يسارى الدوران
Lewis acid	حمض لويس
Lewis base	قاعدة لويس
Lewis structure	بناء لويس

Lipids	ليبيدات
Lithum aluminium hydride	هيدريد ليثيوم الومنيوم
Maleic acid	حمض ماليك
Maleic anhydride	أنهيدريد ماليك
Maltose	مالتوز
Markovnikov's rule	قاعدة مركونيكوف
Mechanism	آلية
Meso compounds	مركبات ميزو
Meta	موقع ميتا
Meta directing groups	مجموعات موجهة ميتا
Methanal	ميثال
Methane	ميثان
Methanol	ميثانول
Methoxy group	مجموعة ميثوكسي
Methyl group	مجموعة ميثيل
Methyl amine	ميثيل أمين
Methyl chloride	كلوريد ميثيل

Methyl salicylate	ساليسيلات الميثيل
Mirror image	صورة في المرآة
Molecular formula	صيغية جزيئية
Molecular orbital	مدار جزيئي
Molecular weight	وزن جزيئي
Monomer	مونمر
Monosaccharide	سكر أحادي
Mutarotation	تعديل الدوران النوعي
Naphthalene	نفتالين
Natural gas	الغاز الطبيعي
Newman projection	إسقاط نيومان
Nicotine	نيكوتين
Nitration	نيترة
Nitric acid	حمض النيتريك
Nitrile	نيتريل
Nitrobenzene	نيترو بنزين
Nitro group	مجموعة نيترو

Nitroglycerine	نيترو جليسرين
Nitrosation	نترزة
Nitrous acid	حمض النيتروز
Nomenclature	تسمية
Nucleic acids	الأحماض النووية
Nucleophiles	الكواشف النيوكليوفيلية
Nucleophilic substitutions	الابدال النيوكليوفيلي
Nylon	نيلون
Octane	أكتان
Octane number	الرقم الاكتاني
Oil of winter green	زيت خضرة الشتاء
Optical activity	النشاط الضوئي
Optical isomers	الايسومرات الضوئية
Orbital	مدار
Orhto	اورثو
Osazone	أوزازون
Oxidation	التأكسدة/ الاكسدة

Oxime	أكسيم
Ozone	الاوزون
Ozonolysis	أوزنة
Para	بارا
Penta	خماسى
Pentanal	بننتال
Pentane	بنتان
2-pentanone	2-بننتاون
1-pentene	1-بنتين
1-pentyne	1-بنتاين
Peptide bond	رابطة بتيدي
Peroxyacetic acid	حمض بيروكسى اسيتيك
Peroxybenzoic	حمض بيروكسى بنزويك
Petroleum	بترول
pH	الاس الهيدروجينى (درجة الحموضة)
Phenol	فينول
Phenoxide ion	ايون فينوكسيد

Phenyl group	مجموعة فينيل
Phosphoric acid	حمض الفوسفوريك
Phosphorus pentachloride	خماسى كلوريد الفوسفور
Phosphorus tribromide	ثلاثى بروميد الفوسفور
Phosphorus trichloride	ثلاثى كلوريد الفوسفور
Pi bond	رابطة باى
Planar	مسطح
Plane of symmetry	مستوى تماثل
Plane polarized light	ضوء مستقطب فى مستوى
Polar bond	رابطة قطبية
Polar molecule	جزئ قطبى
Polarimeter	مقطاب
Polyester	بولى استر
Polyethylene	بولى ايثلين
Polymer	مبلمر
Polymerization	البلمرة
Poly peptitde	ببتيد متعدد

Primary	أولى
Propanal	بروبانال
Propane	بروبان
Propanoic acid	حمض بروباتويك
Propanol	بروباتول
Propanone	بروباتون
Propene	بروبين
Propyl group	مجموعة بروبايل
Propyne	بروباين
Proteins	بروتينات
Quaternary	رباعى
Quaternary ammonium salts	أملاح أمونيوم الرباعية
Racemic mixture	مخلوط راسيمى
Rancidity	تزنخ
Reaction intermediate	وسيط فى تفاعل
Reaction mechanism	ميكانيكية التفاعل
Reducing sugar	سكر مختزل

Reduction	اختزال
Reductive amination	أمنية أختزالية
Reforming	إصلاح
Resolution	فصل
Resonance	رنين
Resonance energy	طاقة الرنين
Resorcinol	ريزو سينول
Rotation	دوران ، تدوير
Saccharides	الساكر
Salicylaldehyde	ساليسالدهيد
Salicylic acid	حمض الساليسليك
Saponification	تصبنى
Saturated hydrocarbon	هيدروكربون مشبع
Saytzeff rule	قاعدة سينتزييف
Secondary	ثنائية
Semicarbazide	سيمى كربازايد
Semicarbazone	سيمى كربازون

Schiff bases	قواعد شيف
Sigma bond	رابطة سيجما
Soap	صابون
Sodamide	اميد الصوديوم
Sodium acetylide	اسيتليد الصوديوم
Sodium borohydride	بورو هيدريد الصوديوم
Sodium hydroxide	هيدروكسيد الصوديوم
Sodium methoxide	ميثوكسيد الصوديوم
Sodium nitrite	نيتريت الصوديوم
Specific rotation	الدوران النوعي
Staggered conformation	هيئة متبادلة
Starch	نشا
Stereochemistry	الكيمياء الفراغية
Stereoisomer	متشكل فراغى
Steric hindrance	اعاقة فراغية
Structural	بنائى
Substituent group	مجموعة تفرع

Substitution reaction	تفاعل إبدال
Succinic acid	حمض سكسينيك
Succinic anhydride	أنهيدريد سكسينيك
Sucrose	سكروز
Superimposable	متطابق
Tartaric acid	حمض الطرطريك
Tautomer	تريخ
Tautomerism	ظاهرة النزوح
Teflon	تفلون
Tertiary	ثلاثي ، ثلاثي
Tetraethyllead	رباعي إيثيل الرصاص
Tetrahedral	هرمي رباعي
Thionyl chloride	كلوريد الثيونيل
TNT	متفجرات ، ن ، ت
Tollen's reagent	كاشف تولينز
Toluene	تولوين
Transesterification	أسترة متبادلة

Triglyceride	ثلاثى جليسرأيد
Triple bond	رابطه ثلاثيه
Unsaturated	غير مشبع
Unshared electrons	الكترونات غير مشاركة
Vicinal	جوارى
Vinyl group	مجموعه فاينيل
Vinyl hydrogen	ذره هيدروجين فاينيلية
Vitamin	فيتامين
Xylene	زايلين
Zwitterions	أيون مزدوج

الملاحق

جدول (1) الثوابت الفيزيائية للالكانات

الاسم	الصيغة الجزيئية	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م
ميثان	CH_4	184-	162-
ايثان	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	172-	88.5-
بروبان	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	187-	44.0-
بيوتان	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$	135-	صفر
ايزوبيوتان	$(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	145-	10.2-
بنتان	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$	130-	36
ايزوبنتان	$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3$	159-	28
نيوبنتان	$(\text{CH}_3)_4\text{-C}$	20-	9.5
ع-هكسان	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$	95-	69
ع-هبتان	C_7H_{16}	90-	98.4
ع-أوكتان	C_8H_{18}	57-	126
ع-نونان	C_9H_{20}	54-	151
ع-ديكان	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	30-	174
ع-هينديكان	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	26-	197
ع-توديكان	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	12-	216
ع-تريديكان	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	6-	234
ع-تتراديكان	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	5.5	252
ع-بنناديكان	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	10	266
ع-هكسانديكان	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	18	280
ع-هبتاديكان	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	22	292
ع-أوكتاديكان	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	28	308
ع-نوناديكان	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	32	320
ع-إيكوسان	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	38	305
ع-بنثاكوسان	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	54	250
ع-ترايكونان	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	65	304

جدول (2) الثوابت الفيزيائية للالكينات

الاسم	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م	الكثافة جم/مل	حرارة الاحتراق كيلوجول/مول
ايشين	169-	102-	0.566	1411
بروبين	185-	48-	0.609	2058
1-بيوتين	195-	6.5-	0.625	2718
2-بيوتين	127-	64	0.630	2670
ايزوبيوتيولين	141-	7-	0.594	2708
1-بنئين	138-	30	0.641	3376
2-بنئين (م)	151-	37	0.615	3324
2-بنئين (ض)		36	0.647	
3-ميثيل-1-بيوتين	135-	25	0.648	
1-هكسين	141-	64	0.673	4033
2-هبتين	120-	93	0.697	4690
1-أوكتين	104-	123	0.722	5347
1-نونين	88-	145	0.731	6004
1-ديسين	87-	173	0.733	6660

جدول (3) الثوابت الفيزيائية لبعض الالكينات

الاسم	درجة الانصهار م°	درجة الغليان م°	الكثافة جم/مل
الايثاين	82-	75-	0.613
بروبان	104.7-	27.5-	0.660
1-بيوتاين	130-	9	0.668
2-بيوتاين	24-	27	0.694
1-بنتاين	98-	40	0.695
2-بنتاين	101-	55	0.714
3-ميثيل-1-بيوتاين		29	0.685
1-هكساين	124-	72	0.719
2-هكساين	92-	84	0.730
1-بيوتاين	81-	38	0.669
1-هبتاين	80-	100	0.733
1-أوكتاين	70	126	0.747
4-أوكتاين		131	0.748
1-نونان	65-	151	0.763
1-ديساين	36-	182	0.770
5-ديساين		175	0.769

جدول (4) بعض الثوابت الفيزيائية لهاليدات الاكسيل

اليويد		البروميد		الكلوريد		الاسم
الكثافة جم/مل	درجة الغليان °م	الكثافة جم/مل	درجة الغليان °م	الكثافة جم/مل	درجة الغليان °م	
2.279	43	1.732	5	0.920	24-	الميثيل
1.933	72	1.430	38	0.910	12.5	الايثيل
1.747	102	1.335	71	0.890	47	ع-بروبيل
1.617	130	1.276	102	0.884	78.5	ع-بيوتيل
1.517	157	1.223	130	0.883	108	ع-بنتيل
1.441	180	1.173	156	0.882	134	ع-هكسيل
1.401	204		180	0.880	160	ع-هبتيل
	255.5		202	0.890	185	ع-اوكتايل
1.705	89.5	1.310	60	0.860	36.5	ايزوبروبيل
1.605	120	1.266	91	0.875	69	ايزوبيوتيل
1.595	119	1.758	91	0.871	68	بيوتيل ثانوى
1.520	100	1.222	73	0.840	51	بيوتيل ثالثى
	93		201	1.102	179	بنزايل
			85		92	α-فينيل ايثيل
	137		92		92	β-فينيل ايثيل
			184		173	ثنائى فينيل ميثيل
			230		310	ثلاثى فينيل ميثيل
3.355	180	2.490	99	1.336	40	ثنائى هالو ميثان
4.008	يتسامى	2.890	151	1.489	61	ثلاثى هالو ميثان
4.320	يتسامى	3.420	189.5	1.595	77	رباعى هالو ميثان
2.840	179	2.056	110	1.174	57	1،1-ثنائى هالو ايثان
2.130	يتكسر	2.180	132	1.257	84	1،2-ثنائى هالو ايثان

جدول (5) الثوابت الفيزيائية للآثيرات

الاسم	الصيغة الكيميائية	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م
ثنائي ميثيل آثير	$\text{CH}_3\text{--O--CH}_3$	140-	24-
ثنائي ايثيل آثير	$\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--C}_2\text{H}_5$	116-	34.6
ثنائي ع-بروبيل آثير	$\text{C}_3\text{H}_7\text{--O--C}_3\text{H}_7$	123-	91
ثنائي ايزوبروبيل آثير	$(\text{CH}_3)_2\text{--CH--O--CH--}(\text{CH}_3)_2$	60-	69
ثنائي ع-بيوتيل آثير	$\text{C}_4\text{H}_9\text{--O--C}_4\text{H}_9$	95-	142
ثنائي ع-بنثيل آثير	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{--O--C}_5\text{H}_{11}$		190
ميثيل ايثيل آثير	$\text{CH}_3\text{--O--C}_2\text{H}_5$		7.9
ميثيل ع-بروبيل آثير	$\text{CH}_3\text{--O--C}_3\text{H}_7$		38.9
ميثيل ايزوبروبيل آثير	$\text{CH}_3\text{--O--CH--}(\text{CH}_3)_2$		32.5
ميثيل ع-بيوتيل آثير	$\text{CH}_3\text{--O--C}_4\text{H}_9$		70.3
اينيل ع-بروبيل آثير	$\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--C}_3\text{H}_7$		61.4
اينيل ايزوبروبيل آثير	$\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--CH--}(\text{CH}_3)_2$		54.00
فينيل آثير	$\text{CH}_2=\text{CH--O--CH=CH}_2$		39
فينيل ايثيل آثير	$\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--CH=CH}_2$		35.5
ميثيل اللايل آثير	$\text{CH}_3\text{--O--CH}_2\text{--CH=CH}_2$		46
اينيل اللايل آثير	$\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--CH}_2\text{--CH=CH}_2$		67.6
ثنائي اللايل آثير	$\text{CH}_2=\text{CH--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH=CH}_2$		94.3
اينثيلين اكسيد			10.7
اينزول	$\text{CH}_3\text{--O--C}_6\text{H}_5$	37-	154
فينيتول	$\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--C}_6\text{H}_5$	33-	172
ثنائي فينيل آثير	$\text{C}_6\text{H}_5\text{--O--C}_6\text{H}_5$	27	259
4،1-دايوكسان		11	101
رباعي هيدروفيوران		108-	66

جدول (6) الخواص الفيزيائية للفينولات

الاسم	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م	قابلية الذوبان
الفينول	41	182	9.3
كريسول	31	191	2.5
فلوروفينول	16	152	
كلوروفينول	9	173	2.8
بروموفينول	5	194	
يودوفينول	43		
أميتوفينول	174		1.7
نيتروفينول	45	217	0.2
4،2-ثنائي فينول	113		0.6
6،4،2-ثلاثي نيتروفينول	122		1.4
الكاتسول	104	246	45
ريسورسنول	110	281	123
هيدروكينون	173	286	8

جدول (7) الثوابت الفيزيائية لبعض الالدهيدات والكيثونات

الاسم	الصفة الجزيئية	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م
أ- الالدهيدات			
فورمالدهيد	H-CHO	92-	21-
استالدهيد	CH ₃ -CHO	123.5-	20.3
بروبانالدهيد	C ₂ H ₅ -CHO	81-	48.8
ع-بيوترالدهيد	C ₃ H ₇ -CHO	99-	75.7
ايزوبيوترالدهيد	(CH ₃) ₂ -CHCHO	65.9-	61.0
ع-فالرالدهيد	C ₄ H ₉ -CHO		103.4
ع-كابروالدهيد	C ₅ H ₁₁ -CHO		129
ع-هبتالدهيد	C ₆ H ₁₃ -CHO	45-	155
اكروالين	CH ₂ =CH-CHO	87.7-	52.5-
كروثانالدهيد	CH ₃ -CH=CH-CHO	75-	104
كلورال هيدرات	CCl ₃ -CHO	47.4	
بنزالدهيد	C ₆ H ₅ -CHO	26-	178
سلسلدهيد	C ₆ H ₄ (OH)-CHO	2	197
اينزالدهيد		3	348
فانلين		82	285
بيرونال		37	263
ب- الكيثونات			
اسيتون	CH ₃ -CO-CH ₃	94.3-	56.1
ايثيل ميثيل كيثون	CH ₃ -CO-C ₂ H ₅	86.4-	79.6
2-بنتانون	CH ₃ -CO-C ₃ H ₇	77.8-	101.7
3-بنتانون	C ₂ H ₅ -CO-C ₂ H ₅	42-	101.7
2-هكسانون	CH ₃ -CO-C ₄ H ₉	35-	127
3-هكسانون	C ₂ H ₅ -CO-C ₃ H ₇		124
اسيتوفينون	C ₆ H ₅ -CO-CH ₃	21	202
بروبيوفينون	C ₆ H ₅ -CO-CH ₂ -CH ₃	21	218
ع-بيوترايوفينون	C ₆ H ₅ -CO-C ₃ H ₇	11	232
بنزوفينون	C ₆ H ₅ -CO-C ₆ H ₅	48	306

جدول (8) الثوابت الفيزيائية للأحماض أحادية الكربوكسيل

اسم الحمض الشائع	اسم الحمض طبقاً للأيونيك	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م	ثابت التآين $10^{-5} \times$
فورميك	ميثانويك	7.8	100.8	21
اسيتيك	ايثانويك	16.6	118.1	1.8
بروبانويك	بروبانويك	-22	441.1	1.3
ع-بيوتريك	بيوتانويك	-7.9	163.5	1.5
ايزوبيوتريك	2-ميثيل بروبانويك	-47	154.4	1.4
ع-فالريك	بننتانويك	-59	187	1.5
ايزوفالريك	3-ميثيل بيوتانويك	-37.6	176.7	1.7
ميثيل ايثيل اسيتيك	2-ميثيل بيوتانويك		174	1.68
ثلاثي ميثيل اسيتيك	2،2-ثنائي ميثيل بروبانويك	35.4	163.8	9.76
كابرويك	هكسانويك	-9.5	202	1.31
هبتريك	هبتانويك	-10	223.5	
كابريليك	اوكتانويك	16	237.5	1.28
بيلارجونيك	نونويك	12.5	254	
هنديسيليك	هنديكانويك	31	268.4	
لوريك	دوديكانويك	48.0	225	
تراي ديسيليك	تراي ديكانويك	51	230	
ميرستيك	تتراديكانويك	58	250.5	
بنناديسيليك	بنناديكانويك	54	257	
بالمتيك	هكساديكانويك	64	215	
مارجريك	هبتكاديكانويك	59.9	227	
نونديسيليك	أوكتاديكانويك	69.3	383	
نونديسيليك	نوناديكانويك	99	299	
اراشيديك	ايكوسانويك	77	328	
بنزويك	بنزويك	122	250	6.2
طولويك	طولويك	106	259	
نيتروبنزويك	نيتروبنزويك	147		680
سلسليك	هيدروكسي بنزويك	159		110
انثراينيك	أمينو بنزويك	146		

المراجع

المراجع

- 1- الكيمياء العضوية - د. رعد اسماعيل و د.مقداد توفيق - جامعة الموصل 1987 .
- 2- أسس الكيمياء العضوية - ج.م. تيدر ، أنيشفاتال - جون وايلي 1978 - ترجمة أ.د. مدحت إسلام .
- 3- الكيمياء العضوية - ب.باقلوف و أ. تيرينتييف - دار مير للطباعة والنشر 1979 .
- 4- الكيمياء العضوية الأليفاتية - د. عبد الله عبد الله حجازي - جامعة الملك سعود 1993 .
- 5- المركبات الحلقية غير المتجانسة والحيوية - د. حمد بن عبد الله ، د. محمد بن ابراهيم ، د. سالم بن سليم - جامعة الملك سعود 1992 .
- 6- الكيمياء العضوية الأروماتية - د.محمد بن ابراهيم ، د. سالم بن سليم ، د. حمد بن عبد الله - جامعة الملك سعود 1992 .
- 7- أصول الكيمياء العضوية - د.عادل أحمد جرار ، دار جون وايلي وأولاده 1984 .
- 8- الكيمياء العضوية - ن. و. جراهام سولومونز - ترجمة أ.د. عادل لأحمد جرار - دار جون وايلي وأولاده 1980 .

9- الكيمياء العضوية - د. عبد الكريم عبد محمد ، د. حلمى حسن الحسينى
، د. مهدي مجيد الحلبي ، د. محمد فرج الفلاح - جامعة قار يونس
1996.

10- أساسيات الكيمياء العضوية - د. محمد أحمد الخضر - دار الآفاق
- صنعاء 1995 .

11- أسس الكيمياء العضوية - د. سالم بن سليم الذياب - جامعة الملك
سعود 1996 .

12- أسس الكيمياء العضوية - أ.د. يوسف علي القناص - جامعة بغداد
1987.

المحتويات

الباب الأول : مقدمة فى الكيمياء العضوية

15	- التركيب الالكترونى للأيونات
18	- النظرية التركيبية للمركبات العضوية
19	- المدارات الذرية للعناصر الأساسية فى المركبات العضوية.....
20	الهيدروجين.....
20	الكربون
20	النيتروجين
20	الأكسجين
21	الهالوجينات
21	- الروابط الكيميائية
21	أولا :الرابطه الايونية
22	ثانيا: الروابط التساهمية
23	- السالبية الكهربية وقطبية الرابطة
25	- ثنائيات الأقطاب وعزم ثنائى القطب
26	- صيغ لويس
27	- الرزومانس
28	- تكوين الرابطة التساهمية
29	- المدارات المهجنة فى الكربون

31	- الترتيب الرباعي السطوح للمدارات الجزيئية للكربون.....
31	- الصيغة التركيبية والمركبات الحقيقية
32	- الدوران حول محور الرابطة
33	- تصنيف المركبات العضوية
33	- ميكانيكية التفاعلات العضوية
35	أولاً: احتفاظ كل من الذرتين بأحد الكتروني الرابطة التساهمية R_x ..
36	ثانياً: ذرة أو مجموعة (R) تحتفظ بالمزدوج الإلكتروني
37	ثالثاً: ذرة أو مجموعة R تفقد للمزدوج الإلكتروني المشترك
37	أ- تفاعلات الإضافة
38	ب- تفاعلات الإحلال (الإستبدال)
39	الأسئلة

الباب الثاني : الهيدروكربونات المشبعة (الألكانات)

43	الصيغة التركيبية
44	الأشياء الجزيئية (الأيزومرات) في الألكانات
46	تسمية الألكانات
49	المسلسلة المتناظرة
49	الخواص الفيزيائية
50	تحضير الألكانات
50	أ- هدرجة الألكينات
51	ب- إختزال هاليدات الألكيل
51	1- الإختزال بواسطة الزنك وحامض معننى
51	2- الإختزال بواسطة هيدرات الفلزات
52	3- هدرجة هاليدات الألكيل
52	4- الإختزال بواسطة اليود - حامض الهيدروكلوريك

52	ج- استعمال كاشف جرينيارد
53	د- تفاعل فورتر
54	1- أيونية
54	2- الجذر الحر
54	هـ- طريقة كورى - هاوس
55	و- طريقة كولب
55	ز- ازواج بورانات الإلكيل
56	الخواص الكيميائية للألكانات
56	أ- تفاعلات الألكانات مع الهالوجينات (الهلجنة)
58	ب- ميكانيكية تفاعل هلجنة (كلورة الميثان كنموذج)
60	الأسئلة

الباب الثالث: الهيدروكربونات غير المشبعة (الألكينات)

65	التسمية
66	الخواص الفيزيائية للألكينات
67	الأيزومرات الهندسية
68	تحضير الألكينات
68	أ- حذف جزيئه ماء من الكحولات
73	ب- نزع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل
74	حذف جزيئه هالوجين
75	تفاعلات الألكينات
76	أ- إضافة الكواشف المتناظرة
76	1- هدرجة الألكينات إضافة (H_2)
76	2- إضافة الهالوجين (الهلجنة)
78	ب- إضافة الكواشف غير المتناظرة

78	1- إضافة هاليد الهيدروجين - قاعدة ماركونيكوف
81	2- إضافة حامض الكبريتيك
82	3- إضافة الماء الى الإلكينات
83	4- إضافة HOX
84	5- إضافة هيدريد البورون
85	6- إضافة بروميد الهيدروجين خلافاً لقاعدة ماركونيكوف ..
86	ج- أكسدة الإلكينات
86	1- انشطار الإلكينات بفعل الأكسدة
87	2- هيروكسيلية الألكينات
87	3- الأوزنه (تفاعل الإلكينات مع الأوزون)
88	د- تفاعلات الألكلة - البلمرة والدايمرة
	المركبات غير المشبعة التي تحتوى على رابطتين مزدوجتين أو
90	أكثر
90	أ- المركبات التي تحتوى على روابط مزدوجة "منعزلة"
	ب- المركبات التي تحتوى على روابط مزدوجة متراكمة
90	"متجمعة"
	ج- المركبات التي تحتوى على روابط مزدوجة متبادلة "متعاقبة"
90
94	الأسئلة

الباب الرابع: الألكينات

99	التسمية
100	الكربون المهجن (sp) - تركيب الاستيلين
101	الخواص الفيزيائية
101	تحضير الألكينات

102	أ- من الألكاينات الطرفية
102	ب- من الألكاينات
103	تفاعلات الألكاينات
104	أ- إضافة الهيدروجين (الهدرجة)
105	ب- إضافة الهالوجين
105	ج- إضافة الماء
106	د- إضافة هاليد الهيدروجين
107	هـ- تفاعل الألكاينات مع هيدروبوران
108	الخاصية الحامضية للأستيلين والألكاينات الطرفية
110	شق الرابطة الثلاثية للألكاينات بواسطة الأكسدة
111	الأسئلة

الباب الخامس : المركبات الأروماتية:

117	البنزين
118	تركيب البنزين
120	تسمية مشتقات البنزين
122	المركبات الأروماتية المحتوية على أكثر من حلقة
123	التفاعلات الأروماتية (تفاعلات التعويض الباعثة عن الإلكترونات)
123	أ- الهلجنة
125	ب- النيترة
127	ج- السلفنة
128	د- الألكلة (تفاعل فريدل - كرافتس)
130	هـ- الأسيلة (تفاعل فريدل - كرافتس)
131	تأثير المجاميع المعوضة (الفاعلية والتوجيه)
131	أ- شرح التوجيه إستناداً الى توزيع الشحنة

133	ب- شرح التوجيه معتمداً على إستقرار ايون الكربونيوم (معقّية) ...
136	بعض التطبيقات لتفاعلات التعويض الباعثة عن الألكترولونات
139	الأسئلة
الباب السادس: الهاليدات الأليفاتية والأورماتية:	
146	تركيب جزئيه هاليد الألكيل
147	التسمية
147	تحضير الهاليدات
147	أ- هلجنة الألكانات
148	ب- إضافة هاليدات الهيدروجين الى الألكينات والألكينات
148	ج- إضافة جزئيه هالوجين الى الإلكينات والألكينات
149	د- تفاعلات الهلجنة الباعثة عن الإلكترولونات
149	هـ- الهاليدات من الكحولات
150	ز- تفاعل تبادل هاليد
150	تفاعلات الهاليدات
151	تفاعلات الاستبدال (التعويض) الباعثة عن النواة
151	الكواشف الباعثة عن النواة
153	ميكانكية تفاعلات الاستبدال الباعثة عن النواة
153	أ- ميكانكية تفاعل S_N2
155	ب- ميكانكية تفاعل S_N1
156	تأثير المذيب
158	طبيعة المجموعة المغادرة
159	تفاعلات الحذف لهاليدات الإلكيل
160	تفاعلات الهاليدات مع الفلزات
160	أ- كاشف جرينيارد

162	ب- الكيل الليثيوم
164	الأسئلة
الباب السابع: الكحولات والإثيرات :	
171	أنواع الكحولات
172	أنواع الإثيرات
172	تسمية الكحولات والإثيرات
173	الخواص الفيزيائية
176	تحضير الكحولات فى الصناعة
176	1- الميثانول
177	2- الإيثانول
178	الطرق العامة لتحضير الكحولات
178	1- إضافة الماء الى الألكينات
178	2- بواسطة إزالة الزئبق
180	3- إضافة ثنائى البوران
180	4- إختزال الكيتونات والألدهيدات
180	5- إختزال الأحماض الكربوكسيلية
180	6- إختزال الإسترات
181	7- إضافة كاشف جرينيارد الى مركبات الكربونيل
181	8- تحضير الكحولات من هاليدات الألكيل
181	9- أكسدة كاشف جرينيارد
182	تفاعلات الكحولات
182	أ- تفاعلات تتضمن كسر الرابطة (O-H)
182	1- حامضية الكحولات - تكوين أيون الألكوكسيد

185	2- تكوين الأسترات
186	ب- تفاعلات كسر الرابطة (O-C)
186	1- نزع جزيئه ماء من الكحولات
	2- تفاعلات الكحولات مع هاليدات الهيدروجين HX ، PX_3 ،
186	$SOCl_2$
187	الحالة الانتقالية
189	1- تفاعلات الكحولات مع كلوريد الثايونيل
189	2- مع ثلاثى هاليد الفوسفور أو خماسى هاليد الفوسفور ...
190	ج- تفاعلات كسر الرابطة (H-C)
190	1- أكسدة الكحولات الأولية
191	2- أكسدة الكحولات الثانوية
192	3- ميكانيكية أكسدة الكحولات بواسطة حامض الكروميك ...
193	4- أكسدة الكحولات الثلاثية
194	طرق التمييز بين الكحولات
195	تحضير الإثيرات
195	أ- نزع جزيئه من جزيئين كحول
195	ب- طريقة وليامسون
196	تفاعلات الإثيرات
196	أ- مع الأحماض
197	ب- الأكسدة
199	أسئلة

الباب الثامن : الألد依يدات والكتونات

205	تركيب جزيئه مركبات الكربونيل
-----	------------------------------------

207	تسمية الألدیهيدات والکیتونات
209	الخواص الفيزيائية
210	تحضير الألدیهيدات والکیتونات
210	أ- أكسدة الكحولات
211	ب- أكسدة الألكينات بواسطة الأوزون (الأوزنه)
213	ج- إضافة الماء الى الألكينات
214	د- من مشتقات الأحماض الكربوكسيلية
216	تفاعلات خاصة بتحضير الکیٹونات
216	1- تفاعل فريدل - كرافتس (الأسيلة)
	2- تفاعل النایترات مع كاشف جرينيارد أو مع مركبات الليثيوم
217	العضوية (RLi)
217	3- تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع مركبات الليثيوم العضوية
218	التفاعلات الخاصة بمجموعة الكربونيل
220	أ- إضافة الماء (الهيدرات)
220	ب- إضافة الكحولات : الأسيتالات والکيتالات
223	ج- إضافة مشتقات الأمونيا
224	تفاعلات التکثيف
	1- تفاعلات مركبات الكربونيل مع هيدروكسيل أمين (مشتق
224	الأوكزيم)
225	2- مع الهيدرازين (مشتق الهيدرازين)
225	3- مع فنييل هيدرازين (مشتق فينييل هيدرازين)
226	4- مع 2،4-ثنائي نيترو فينييل هيدرازين
226	5- مع سيمي كاربازان (مشتق سمي كاربازون)
227	د- إضافة كاشف جرينيارد والكواشف الفلزية العضوية الأخرى

227	1- تفاعل الألدیهيدات مع الكاشف
228	2- تفاعل إضافة أيون الأسيتالديد
228	3- تفاعلات إضافة الكيلات الليثيوم
229	4- تفاعل ريفورماسكى
230	هـ- إضافة سيانيد الهيدروجين (HCN)
231	و- إضافة بيروكبريتيت الصوديوم
231	ز- تفاعل إضافة الفوسفورات تفاعل فيتك
233	أيون الأينولات : فاعلية الكربون α -
234	تفاعلات الأضافة الذاتية : تكاثف الدول
236	تفاعل كانيزارو
238	هلجنة الألدیهيدات والکيتونات
238	أ- بواسطة التحضير الحامضى
238	ب- بواسطة التحضير القاعدى
239	تفاعل الهالوفورم
241	تفاعلات الإختزال
241	أ- الهدرجة المحفزة
241	ب- الأختزال بواسطة هيدريدات الفلزات
242	ج- إختزال كلمنسن
243	د- إختزال وولف - كشر
245	التفاعلات الخاصة بالألدیهيدات
245	أ- تفاعلات الأكسدة
247	الأسئلة

الباب التاسع : الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها :

253	تركيب الأحماض الكربوكسيلية
254	التسمية
256	الخواص الفيزيائية
257	صفة الحامضية
260	تحضير الأحماض الكربوكسيلية
260	أ- أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات
260	ب- أكسدة كيتونات المثل
261	ج- التحلل المائي للنتلات
263	د- كربنة كواشف جرينيارد
264	هـ- تفاعلات الأكسدة الخاصة بالمركبات الأروماتية
264	تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية
264	أ- تفاعلات الرابطة (O - H) الحامضية
264	1- تكوين أملاح لاعضوية
265	2- الأسترة
266	ب- تفاعلات تحدث علي كربونيل مجموعة الكربوكسيل
267	1- تفاعلات الإضافة المحضرة بالقواعد
268	2- تفاعلات الإضافة المحفزة بالحامض
269	ميكانيكية الأسترة الحفزية
272	ج- تفاعلات تحدث علي سلسلة الهيدروكربون
274	د- تفاعل إزالة مجموعة الكربوكسيل
275	مشتقات الأحماض الكربوكسيلية
277	تسمية مشتقات الأحماض الكربوكسيلية
277	1- الأسترات

277	2- الأميدات
277	3- هاليدات الحامض.....
278	4- الأنهايدريدات
278	5- الأملاح
278	الخواص الفيزيائية
279	طرق التحضير
279	أ- الأسترات
280	ب- الأميدات
282	ج- هاليدات الأسيل
283	د - أنهايدريدات الحوامض
284	تفاعلات مشتقات الأحماض الكربوكسيلية
284	أ- تفاعلات التعويض الباحث عن النواة
284	طرق كسر وتكوين الرابطة
285	التحفيز القاعدي
286	التحفيز الحامضي
286	أمثلة علي تفاعلات الإضافة والحذف الباحثة عن النواة
286	1- التحلل المائي
287	2- التفاعل مع الكحولات
288	3- التفاعل مع الأمونيا أو الأمينات
290	4- التفاعل مع الأحماض الكربوكسيلية وأملاحها
290	5- التفاعل مع المركبات العضوية الفلزية
291	ب- تفاعلات الإختزال
292	1- هاليد الأسيل
293	2- الأسترات.....

293	3- الأميدات
293	ج- تفاعلات التجزأ الحراري للأسترات
294	الأسئلة
الباب العاشر : الأمينات	
302	تركيب جزيئة الأمين
302	التسمية
303	الخواص الفيزيائية
309	تحضير الأمينات
309	أ- ألكلة الأمونيا أو الأمينات الأخرى
310	ب- تفاعلات الإختزال
310	1- اختزال إزيدات الألكيل
311	2- اختزال مركبات النترو
312	3- اختزال مركبات النتريك
314	4- اختزال الأوكزيمات
314	5- اختزال الأيمينات
315	6- اختزال الأميدات
316	ج- تحضير الأمينات بواسطة تفاعلات الخفض لهوفمان
316	د- تحضير الأمينات الأولية بواسطة تفاعل تحضير جابرثيل
318	هـ- إضافة الأمونيا والأمينات الي الألكينات
318	تفاعلات الأمينات
319	أ- تحويل الأمينات الي الأميدات
322	ب- تفاعلات الأمينات مع حامض النتروز
322	1- تفاعل الأمينات الأليفاتية

325	2- تفاعل الأمينات الأروماتية
327	ج- تفاعلات التعويض لأملح الدينزوتنيوم
329	احلال نرة هيدروجين - لفظ مجموعة المين
330	3- احلال (تعويض) مجموعة هيدروكسيل (OH)
331	4- احلال مجموعة NO_2 (نثرو)
332	5- تفاعلات الإزواج لأملح الدايزونيوم
334	6- اختزال مجموعة الدايزونيوم
334	7- احلال مجموعة فليل أو اريل
335	تجزأ هيدروكسيدات الأمونيوم الرباعي _ حذف - هوفمان)
336	تفاعل حذف كوب
338	الأسئلة

الباب الحادي عشر : الكربوهيدرات

343	تسمية السكريات الأحادية وتصنيفها
344	السكريات الأحادية (D) و (L)
346	الصيغة التركيبية والشكل الحلقى
348	تفاعلات السكريات الأحادية
348	أ- تكوين الإيثرات
348	ب- تكوين الأستالات والكتالات الحلقية
349	ج- تكوين الأسترات
350	د- اختزال مجموعة الكربونيل
350	هـ- الأكسدة - تكوين حامض الدونيك
351	1- الأكسدة بواسطة كاشفي فهلنج وطولن
352	2- الأكسدة بواسطة حامض النتريك

الصفحة

353	ز - الأكسدة بواسطة حامض البريوديك
355	2- تفاعلات السكريات مع الفنيل هيدرازون والأوسازون
355	أ- الهيدرازون
356	السكريات الثنائية
356	أ- السكروز
357	ب- المالتوز
358	ج- اللاكتوز
358	د- السلوبيوز
359	السكريات المتعددة
359	أ- الفشا
360	ب- السليلوز
360	ج- الجلايكوجين
361	استعمالات السليلوز الصناعية
361	أ- خلاص (أسيتات) السليلوز
361	ب- نترات السليلوز
361	ج- ايثرات السليلوز
362	د- الحرير الصناعي
363	الأسئلة

الباب الثاني عشر : الأحماض الأمينية والبروتينات

368	الأحماض الأمينية
372	الخواص الحامضية والقاعدية للأحماض الأمينية
372	تحضير الأحماض الأمينية
372	أ- تفاعل الأمونيا مع أحماض α - هالوكاربوكسيلية

373	ب- تفاعل جبرائيل في تحضير الأمينية
373	ج- ألكلة استرات أمونيومالونيك
374	د- طريقة مشترك
375	تفاعلات الأحماض الأمينية
375	أ- تفاعلات مجموعة الأمين
376	ب- تكوين أملاح الأحماض الأمينية
377	ج- لفظ CO_2 من الأحماض الأمينية
378	الأسئلة
381	المصطلحات العلمية
407	الملاحق
417	المراجع
421	المحتويات

تم بحمد الله وعونه

مطابع الجدار الهندسية/القاهرة

حداكس ٢٥٩٨-٣٥٤٠ عمول ٠١٢٢٣٤٩٠١١